

# **Tintenstrahldruck für Halbleiterpoly- merschichten mit anisotropen elekt- ronischen Eigenschaften**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)**

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

**DISSERTATION**

von

**M.Sc. Tobias Rödlmeier**

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 2019

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze
Vorsitz:	Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Maas



# Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den anisotropen Eigenschaften von tintenstrahlgedruckten organischen Halbleiterschichten und deren Herstellungsverfahren. Um die Herausforderungen für eine leistungsfähige und reproduzierbare Herstellung von organischen Halbleiterbauteilen zu bewältigen, muss die Prozessierung von Tinten mit darin gelösten Halbleitermaterialien entwickelt werden. Eine der größten Hürden ist dabei die Trocknung der applizierten flüssigen Schicht, deren letztendliche Morphologie die Grundlage für die optischen und elektronischen Eigenschaften einer Anwendung bildet. Die im Labormaßstab hergestellten Bauteile, basierend auf Schleuderbeschichtung, sind nur schwer auf industrielle Druckprozesse übertragbar, da die Anforderungen an die physikalischen Eigenschaften der Tinten grundlegend verschieden sein können. Um ein Druckverfahren anwenden zu können, muss außer den viskoelastischen Fluideigenschaften für die grundsätzliche Prozessierbarkeit auch die Benetzung auf der zu bedruckenden Substratoberfläche und der anschließenden Trocknung zwingend berücksichtigt werden.

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften einer Tintenformulierung für organischer Halbleiter wurde eine Modelltinte basierend auf Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) in Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol und deren Mischungen verwendet. Einzelne tintenstrahlgedruckte Tropfen wurden in ihrem Höhenprofil vermessen, um den Einfluss der Tintenzusammensetzung und Prozessparameter auf die Randüberhöhungen und den Marangoni-Effekt zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass die Vorhersagen der auf Gleichgewichtszuständen basierenden Theorien nur bedingt auf die experimentellen applizierten Dünnschichten anwendbar waren.

Um der Problematik der Trocknungseffekte zu entgehen, wurde ein neuer Ansatz für die Fluidformulierung entwickelt. Neben einem Trägerlösungsmittel und dem zu applizierenden organischen Halbleiterpolymer enthält die Lösung ein Kristallisationsmittel. Dabei handelt es sich bei Raumtemperatur um ein organisches kristallines Material, welches sich im Trägerlösungsmittel löst und in flüssiger Form in der Lage ist den Halbleiter zu lösen. Durch geeignete Druckparameter wird das Kristallisationsmittel in der applizierten Schicht während der fortschreitenden Trocknung zu einer gerichteten Rekristallisation gezwungen, dessen Kristalle als Substratoberfläche zur epitaktischen Abscheidung des Polymers dienen. Dabei wird der flüssige Film immobilisiert und der Materialfluss wird gestoppt. In Abhängigkeit der Prozessparameter und des verwendeten Halbleiters können verschiedene Faserschichten entstehen, welche sich im Grad ihrer Anisotropie, der Faserorientierung und in ihrem Faserdurchmesser stark unterscheiden. Es handelt sich hierbei um die erste literaturbekannte Herstellung anisotroper Schichten mit einem Tintenstrahl Druckprozess und einer kristallisationsmittelbasierenden Tinte.

Im ersten Ansatz entstanden mikroskalige P3HT-Fasern mit hohem Orientierungsgrad. Die Prozessparameter wurden so gewählt, dass das Kristallisationsmittel Trichlorbenzol noch bei fortschreitendem Druck rekristallisierte und sich in Richtung der wandernden Trocknungszone der frisch gedruckten Tinte ausrichtete. Das Kristallisationsmittel wurde anschließend im Vakuum durch Sublimation entfernt. Es konnten hohle röhrenartige Faserstrukturen identifiziert werden. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zeigten in den Fasern große Hohlräume, welche zuvor die Trichlorbenzolkristalle beinhalteten. IR-Spektroskopie und GIWAXS-Messungen zeigten, dass sich das P3HT-Polymerückgrat entlang der Fasern mit einer radial-symmetrischen Verteilung um den hohlen Kern anordnete, was zuvor noch nicht in der Literatur vorgestellt wurde. Polarisationsabhängige Absorptionmessungen sowie die elektrische Charakterisierung von Transistoren der Faserschichten zeigten ebenfalls anisotrope Eigenschaften.

Darüber hinaus wurde die Faserbildung auf die verschiedenen Prozessparameter Kristallisationsmittelkonzentration, Substrattemperatur, Druckgeschwindigkeit, Tropfenabstand bzw. Auflösung und verschiedene

Halbleiterpolymere in Linienmustern untersucht. Dabei zeigten P3HT und PIF8-TAA auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Druckbilder. Die Höhenprofile der getrockneten Schichten wurden zur Bestimmung der Rauheit vermessen. Um den Grad der Anisotropie und Faserorientierung in Abhängig der Prozessparameter zu bestimmen, wurden Mikroskop-Ramanspektroskopie und Photolumineszenzmessungen durchgeführt, die eine Korrelation zwischen x- und y-Richtung zeigten.

# Abstract

This thesis deals with the anisotropic properties of ink-jet printed organic semiconductor layers and their manufacturing processes. In order to meet the challenges for an efficient and reproducible production of organic semiconductor devices, the processing of inks with dissolved semiconductor materials has to be developed. One of the biggest hurdles is the drying of the applied liquid film, whose final morphology forms the basis for the optical and electronic properties of an application. The laboratory-scale devices, mostly based on spin coating, are difficult to transfer to industrial printing processes because the physical properties of the inks can be fundamentally different. In order to be able to apply a printing process, the wetting on the substrate surface and the subsequent drying must be taken into account in addition to the viscoelastic fluid properties for the basic processability.

To investigate the rheological properties of an ink formulation of organic semiconductors, model inks based on poly(methyl methacrylate) and poly(3-hexyl thiophene) in chlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene and their mixtures were used. Individual ink-jet printed drops were measured by their height profile to investigate the influence of ink composition and process parameters on the edge formation and the Marangoni effect. It was shown that the predictions of the equilibrium based theories were only partially applicable to the experimental applied thin films.

In order to avoid the problems of drying effects, a new approach for ink formulations was developed. In addition to a carrier solvent and the organic semiconductor polymer, the solution contains a crystallizing agent. This is an organic molecule forming a crystal at room temperature which dissolves in the carrier solvent and is able to dissolve the semiconductor in liquid form. Using suitable printing parameters, the crystallizing agent in the applied wet film is forced to a directed recrystallization during the drying, whose crystals serve as substrate surface for an epitaxial growth of the polymer. The liquid film is immobilized and the material flow is stopped. Depending on the process parameters and the semiconductor used, different fiber layers can be formed which differ greatly in their degree of anisotropy, fiber orientation and fiber diameter. This is the first known fabrication of anisotropic layers with an ink jet printing process and a crystallization agent based ink.

In the first approach, microscale P3HT fibers with a high degree of orientation could be obtained. The process parameters were chosen in such a way that the crystallizing agent trichlorobenzene recrystallized as printing progressed and aligned itself in the direction of the migrating drying zone of the freshly printed ink. The crystallizing agent was then removed in vacuum by sublimation and hollow tubular fiber structures could be identified. Scanning electron microscopy images showed large voids in the fibers which previously contained the trichlorobenzene crystals. IR spectroscopy and GIWAXS measurements showed that the P3HT polymer backbone was arranged along the fibers with a radially symmetric distribution around the hollow core. Polarization-dependent absorption measurements and the electrical characterization of transistors of the fiber layers also showed anisotropic properties.

In addition, fiber formation in line patterns was investigated for the various process parameters: crystallization agent concentration, substrate temperature, printing speed, resolution and different semiconductor polymer. P3HT and PIF8-TAA showed different print images due to their chemical composition. The height profiles of the dried layers were measured to determine the roughness. In order to determine the degree of anisotropy and fiber orientation depending on the process parameters, microscope Raman spectroscopy and photo-luminescence measurements were performed, showing a correlation between x and y direction

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Wissenschaftliche Zielsetzung .....	3
1.2 Gliederung dieser Arbeit .....	3
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Organische Halbleiter .....	5
2.1.1 Chemischer Aufbau .....	5
2.1.2 Optische Eigenschaften .....	7
2.1.3 Elektrische Eigenschaften .....	8
2.1.4 Organischer Feldeffekttransistor (OFET).....	10
2.1.5 Anisotropie in organischen Halbleiterschichten.....	15
<b>3 Experimentelle Grundlagen</b> .....	<b>17</b>
3.1 Tintenstrahl Druck.....	17
3.2 Tinte .....	17
3.2.1 Viskosität .....	17
3.2.2 Freie Oberflächenenergie – Statischer Kontaktwinkel.....	18
3.2.3 Oberflächenspannung – Hängender Tropfen.....	19
3.2.4 Kennzahlen zur Tintencharakterisierung.....	20
3.2.5 Marangoni-Fluss – Coffee-Ring.....	21
3.2.6 Lösungsmittel – HSP.....	23
3.3 Grundlagen des Tintenstrahl Drucks .....	25
3.3.1 Funktionsprinzip .....	25
3.3.2 Drop-on-Demand .....	27
3.3.3 Druckmusterdesign .....	29
3.3.4 Prozessparameter.....	30
<b>4 Materialien und Charakterisierung</b> .....	<b>32</b>
4.1 Verwendete Materialien und Herstellung .....	32
4.2 Methoden der Schichtcharakterisierung .....	34
4.2.1 Optische Mikroskopie .....	34
4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	35
4.2.3 Rasterkraftmikroskopie .....	35
4.2.4 Taktile Profilometrie .....	36
4.2.5 UV-Vis-Absorptionsmessung .....	36
4.2.6 Raman-Spektroskopie .....	36
4.2.7 Infrarot-Spektroskopie .....	37
4.2.8 Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS).....	37
4.2.9 Photolumineszenz-Spektroskopie .....	38
4.3 Elektrische Charakterisierung .....	38
4.3.1 Organischer Feldeffekttransistor .....	38
<b>5 Tintenstrahl Druck von Polymerlösungen</b> .....	<b>40</b>

---

5.1	Einleitung .....	40
5.2	Tintensysteme .....	41
5.2.1	Lösungsmittel .....	41
5.2.2	Viskosität .....	44
5.2.3	Oberflächenspannung und Randwinkel .....	47
5.3	Druckergebnisse – Einzelne Tropfen .....	57
5.4	Phasenübergänge in Tintensystemen .....	64
5.5	Zusammenfassung .....	67
<b>6</b>	<b>Orientierte Halbleiterpolymere mittels Tintenstrahl Druck .....</b>	<b>69</b>
6.1	Stand der Technik .....	69
6.1.1	Kristallisationsmittel .....	70
6.2	Flächig orientierte Fasern .....	71
6.2.1	Tintenstrahlgedruckte Fasern .....	71
6.2.1.1	Substrate und Muster .....	73
6.2.1.2	Konzentration des Kristallisationsmittels .....	74
6.2.2	Charakterisierung .....	75
6.2.2.1	UV-Vis-Absorptionsmessungen .....	75
6.2.2.2	IR-Spektroskopie .....	77
6.2.2.3	GIWAXS .....	80
6.2.2.4	REM und AFM .....	83
6.2.2.5	Elektrische Charakterisierung .....	86
6.3	Zusammenfassung .....	93
<b>7</b>	<b>Parameterraum für gezielt gedruckte Faserlinien .....</b>	<b>94</b>
7.1	Druckparameter .....	96
7.1.1	Konzentration des Kristallisationsmittels und Druckgeschwindigkeit .....	97
7.1.2	Substrattemperatur .....	104
7.1.3	Auflösung und Druckgeschwindigkeit .....	107
7.2	Charakterisierung .....	110
7.2.1	Raman-Spektroskopie .....	110
7.2.2	Photolumineszenz-Spektroskopie .....	120
7.3	Zusammenfassung .....	123
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>124</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>127</b>
<b>10</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>142</b>
10.1	Zusätzliche Informationen .....	142
10.2	Abkürzungsverzeichnis .....	150
10.3	Abbildungsverzeichnis .....	152
10.4	Tabellenverzeichnis .....	162
10.5	Publikationsliste .....	163
10.6	Danksagung .....	165





# 1 Einleitung

Die Entdeckung leitfähiger Kunststoffe durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa wurde im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet und hat den Forschungsbereich der organischen Elektronik nachhaltig signifikant beeinflusst.<sup>1,2</sup> Kunststoffe, die zuvor als Isolierung in der gewöhnlichen Elektrik und Elektronik eingesetzt wurden, revolutionierten die Materialforschung. Damit die kohlenwasserstoffbasierenden langen Molekülketten elektrischen Strom leiten, benötigen sie ein konjugiertes Polymerrückgrat aus Einfach- und Doppelbindungen mit einer durch Dotierung hervorgerufenen Ladungsträgerfelle, die entlang der Polymerkette wandern kann. Für diese konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme musste das traditionelle anorganische Halbleitermodell verworfen und ein neues Modell entwickelt werden um die elektronischen Eigenschaften dieser neuen Materialien zu beschreiben. Die Entdeckung von Elektrolumineszenz bei thermisch im Hochvakuum aufgedampften amorphen organischen Molekülschichten von Tang und Van Slyke im Jahre 1987, eröffnete die technologische Erfolgsgeschichte von organischen Leuchtdioden (engl. *organic light emitting diode*, OLED).<sup>3,4</sup> 1990 wurden die ersten polymerbasierenden OLEDs mit Poly(paraphenylvinyl) veröffentlicht und demonstrierten erstmals die Herstellung eines organischen Bauteils, welches durch Flüssigprozessierung erhalten wurde.<sup>5</sup> Damit wurde die Grundlage der gedruckten organischen Elektronik geschaffen, welche die Wissenschaft in den Folgejahren bis heute fesselt und die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Physik, Chemie, Materialwissenschaften, Verfahrenstechnik und Maschinenbau voraussetzt. Durch die mechanische Flexibilität dieser organischen Dünnschichten mit Schichtdicken im Nanometerbereich und die Applizierung aus der Flüssigphase oder aus der Gasphase könnten diese Halbleiter potentiell zur Realisierung von ultra-dünnen, flexiblen, dehnbaren, extrem leichten und semi-transparenten integrierten Systemen führen.

Als Johannes Gutenberg 1450 den Buchdruck mit beweglichen Lettern für die Massenproduktion erfand, löste er eine Medienrevolution aus. Bis heute sind Drucktechnologien ein alltäglicher Begleiter in den verschiedensten Situationen. Durch ihre hohen Durchsatzraten, Flexibilität, Präzision und Kosteneffizienz sind sie schon lang nicht mehr nur in der grafischen Druckindustrie in Verwendung. Generell kann ein Druckverfahren als ein additiver Prozess interpretiert werden, der einen repetitiven Tintentransfer einer Information (Text, Bild, Muster) auf ein entsprechendes Substrat ermöglicht.<sup>6,7</sup> Für den Einsatz der gedruckten Elektronik, insbesondere der gedruckten organischen Elektronik, müssen jedoch neue Maßstäbe an Präzision, Reproduzierbarkeit, Defektkonzentration und Fluidkontamination gesetzt werden. Die Qualität der getrockneten Schicht kann dabei nicht mehr nur an ihrer Maßhaltigkeit und Deckkraft gemessen werden, vielmehr sind physikalische Eigenschaften und die molekulare Anordnung durch die entstehende Morphologie die bestimmenden Kriterien.<sup>8-10</sup> Dabei bringt die digitale und kontaktfreie Tintenstrahltechnologie die besten Voraussetzungen mit, diesen Kriterien gerecht zu werden. Aufbauend auf den wissenschaftlichen Untersuchungen von Tropfenformation und deren Instabilität, die von Lord Rayleigh und Lord Kelvin Mitte des 19. Jahrhunderts geschaffen wurden, kamen die ersten kontinuierlichen Tintenstrahlssysteme Anfang der 1970er Jahre auf den kommerziellen Markt.<sup>11-13</sup> Die Einführung eines piezobetriebenen Tintenstrahl-druckers mit individuell erzeugbaren Tropfen (engl. drop-on-demand, DOD) erfolgte 1972 von dem Erfinder Zoltan (Clevite).<sup>14</sup> Erst die Entwicklung der Mikrosystemtechnik und der Beginn des digitalen Computerzeitalters haben die piezobetriebenen Tintenstrahltechnologien rasant zur heutigen Leistungsfähigkeit getrieben und sind fester Bestandteil ihrer Erfolgsgeschichte geworden.

Der Digitaldruck hat besonders die graphische Druckindustrie dramatisch verändert. Die Möglichkeit individuelle Muster, wie z.B. Bilder in geringer Stückzahl kostengünstig zu produzieren und die Massenproduktionen (z.B. Zeitungsdruck) mit hohem Durchsatz zu bewerkstelligen, macht den Tintenstrahl-druck zu

einem flexibel einsetzbaren Werkzeug. Im Bereich der gedruckten Funktionsmaterialien demonstrierte diese Technologie die Realisierung von Leiterbahnen, Dünnschichttransistoren, RFID-Antennen, OLEDs, Sensors, Photovoltaik, mikromechanischen Bauteilen und mikrooptischen Komponenten wie Linsen oder Wellenleiter.<sup>15-21</sup> Um die gewünschten Schichteigenschaften der applizierten Filme zu kontrollieren, müssen Tinte, Tintenapplizierung, Fluid-Substrat-Interaktion und die Trocknung in einem vollständig umfassenden Prozess aufeinander abgestimmt werden. Die gedruckte flexible Elektronik steht daher vor der gewaltigen Aufgabe die große Vielfalt verschiedenster organischer Halbleiter und deren Verwendung in elektronischen Bauteilen auf industrierelevante Fabrikationsprozesse zu überführen. Früh wurde dabei die Erkenntnis erlangt, dass Laborergebnisse und deren sensible Herstellungsverfahren nur selten direkt für die Massenproduktion skalierbar sind.

Die opto-elektronischen Eigenschaften einer Halbleiterschicht werden durch das Halbleitermaterial selbst und darüber hinaus von der molekularen Orientierung der Moleküle zueinander, der Schichtmorphologie, bestimmt. So konnten zum Beispiel polarisierte Lumineszenz an orientierten Molekülen beobachtet<sup>22-24</sup>, unterschiedliche Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität von gerichteten zu ungerichteten Halbleitern bestimmt<sup>25-29</sup>, oder die Variation von Absorptionsspektren auf die Morphologie zurückgeführt werden.<sup>30-34</sup> Die Schichtmorphologie ist dabei abhängig von der Applizierungsart, dem Applizierungsprozess und der Materialklasse.<sup>35,36</sup> Verschiedene Applizierungsarten können lösungsmittelfrei, wie thermisches Hochvakuumaufdampfen, oder lösungsmittelbasierend, wie z.B. Schleuderbeschichtung oder der Tintenstrahldruck, sein. Bei den ausgebildeten Schichten können die Moleküle vollständig amorph, sprich ohne jegliche Nah- und Fernordnung zueinander, vorliegen, oder in Abhängigkeit ihrer chemischen Natur und der Auftragungsmethode als organische Kristalle oder Teilkristalle mit periodischer Struktur angeordnet sein.<sup>37</sup> Während für kleinere Moleküle das thermische Aufdampfverfahren am weitesten verbreitet ist, werden organische Polymerhalbleiter aus der flüssigen Phase prozessiert. Polymere mit einer zufälligen Ausrichtung der Monomereinheiten zueinander, bilden bevorzugt amorphe Schichten, wohingegen Polymere mit einheitlicher Konfigurationsisomerie eher semikristalline Schichten bilden.<sup>38</sup> Um also reproduzierbare, leistungsfähige Bauteileigenschaften zu erhalten, muss die nanoskopische und makroskopische Molekülorientierung in der Halbleiterschicht kontrolliert werden. Dies beginnt schon bei der Wahl des Lösungsmittelsystems,<sup>39-41</sup> der Applizierungsvariante und den entsprechenden Prozessierungsparametern<sup>42-48</sup> und endet mit verschiedenen Methoden die Orientierung der Moleküle in der getrockneten Schicht nachträglich zu manipulieren.<sup>49-52</sup>

Eine simple Methode zur nachträglichen Orientierung einer getrockneten Halbleiterschicht wurde im Jahr 2006 von Brinkmann et al. an P3HT vorgestellt.<sup>53</sup> Dafür wurde der Prozess der epitaxialen Kristallisation von Polymeren auf organischen Substraten, vorgestellt von Wittmann et al. im Jahre 1990,<sup>54,55</sup> verwendet. Im Falle des P3HT wurde das Kristallisationsmittel 1,3,5-Trichlobenzol verwendet, welches bei Raumtemperatur ein Feststoff ist, einen Schmelzpunkt von 63 °C besitzt und in flüssiger Phase in der Lage ist, das Polymer zu lösen. Durch einen kontrollierten Temperaturgradienten konnte das Kristallisationsmittel gerichtet auskristallisieren, das P3HT epitaxial darauf aufwachsen und anisotrope Halbleiterschichten mit einem sehr hohen Grad an einheitlicher Kristallorientierung von mehreren Zentimetern geformt werden. Im Jahr 2013 stellten Müller et al. die ersten sphärolithisch gewachsenen Halbleiterschichten in einem Einschnitt-Schleuderprozess vor, indem sie das Kristallisationsmittel bereits in die Tinte mit dem Halbleitermaterial und einem Trägerlösungsmittel mischten.<sup>56</sup> Darauf aufbauend wurde im Jahr 2014 von Dörling et al. die uniaxiale makroskopische Orientierung von P3HT mit einem Rakelprozess vorgestellt.<sup>57</sup> Der hohe Grad an erreichbarer Anisotropie und Kristallinität in den Schichten, sowie die vielseitige Verwendung eines organischen Kristallisationsmittels zur Tintenherstellung, macht es für die gedruckte organische Elektronik sehr interessant. Allerdings fehlt es an wissenschaftlichen Publikationen, die über die einfachen Laborbeschichtungsprozesse hinausgehen, um eine mögliche Anwendung von Kristallisationsmitteln für industrierelevante Herstellungsverfahren zu qualifizieren. Darüber hinaus stellen alle bisherigen Arbeiten lediglich Beschichtungsprozesse ohne mustererzeugende Applizierungstechniken dar,<sup>28,58</sup> was den Einsatz

ohne nachträgliche subtraktive Strukturierung stark einschränkt. Die Entwicklung massenproduktionstauglicher Prozesse für gezielt ausgerichtete organischer Halbleitermaterialien und der vollständigen Morphologiekontrolle wird den Erfolg gedruckter Bauteile für zukünftige Produktanwendungen bestimmen.

## 1.1 Wissenschaftliche Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Machbarkeit eines Tintenstrahl-druckprozesses zur Abscheidung gerichteter Halbleitermaterialien. Sie soll die Vorteile und Möglichkeiten dieser Drucktechnologie aufzeigen, um einen weiteren Schritt Richtung vollständiger gedruckter organischer Elektronik zu gehen. Darüber hinaus soll die vorhandene Wissenslücke zwischen kristallisationsmittelbasierender Beschichtungsprozesse zu entsprechenden Druckprozessen und deren Herausforderungen geschlossen werden, um hoch kristalline und orientierte organische Halbleiterschichten mit einem skalierbaren Herstellungsprozess für opto-elektronische Anwendungen bereit zu stellen. Hierfür wurden die Grundlagen der Tintenstrahltechnologie an Modellsystemen getestet und der Einfluss der Prozessparameter auf das resultierende Druckbild untersucht. Zusätzlich wurden theoretische Ansätze zur Schichttrocknung auf reale Druckergebnisse übertragen. Der Hauptfokus dieser Arbeit liegt auf der Realisierung epitaktisch gewachsener Halbleiterpolymere auf einem Kristallisationsmittel in einem einzigen Druckschritt. Bisher publizierte Arbeiten wurden mit Laborprozessen durchgeführt und zeigen, dass die grundsätzliche Verwendung organischer Kristallisationsmittel eine Möglichkeit darstellt, organische Polymere gezielt zu orientieren um anisotrope Eigenschaften in den Schichten hervorzurufen. Durch die Verwendung kommerziell erhältlicher Halbleiterpolymere, wurden die untersuchten Prozessparameter und der Einfluss auf die Anisotropie der Morphologie mit den bereits veröffentlichten Ergebnissen vergleichbar. Dabei wurden optische, elektrische, struktur- und morphologieauflösende Charakterisierungsmethoden verwendet. Es konnten anisotrope mikro- und nanoskalige Polymerfasern erhalten werden, die optisch mittels Kreuzpolarisation, Lichtmikroskop und Profilometrie auf ihre Morphologie und ihr Erscheinungsbild untersucht wurden. Die optischen und elektrischen Eigenschaften wurden mit polarisationsabhängiger Absorptionmessungen und organischen Feldeffekttransistoren ermittelt. Es wurden Infrarotspektroskopie und Röntgenstrahldiffraktometrie an den Fasern durchgeführt, welche beide unabhängig voneinander eine neue Molekülanordnung in den Fasern nachwiesen.

## 1.2 Gliederung dieser Arbeit

Diese Arbeit ist in acht Kapitel unterteilt. In Kapitel 1 und 2 werden die Grundlagen organischer Halbleiter, deren chemischer Aufbau sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften eingeführt. Kapitel 3 und 4 beschreiben die experimentellen Grundlagen des Tintenstrahl-drucks, die Eigenschaften und Charakterisierung von Fluiden für eine Tintenformulierung, sowie die verwendeten Materialien, die Bauteil- und die Druckschichtcharakterisierungen. Das erste Ergebniskapitel 5 zeigt beispielhaft die Charakterisierung von Modelltinten und den Einfluss der Prozessparameter einzelner applizierter Tropfen auf den Trocknungsverlauf. In Kapitel 6 und 7 wird ein neues Tintensystem für tintenstrahlgedruckte organische Polymerhalbleiter vorgestellt. Dabei werden sowohl flächige als auch einzelne Linien als Druckmuster verwendet. Die gedruckten Schichten werden anschließend strukturauflösend auf ihre molekulare Morphologie untersucht und optoelektronisch vermessen. Das 8. Kapitel schließt diese Arbeit mit einer zusammenfassenden Diskussion und einem Ausblick ab.

Kapitel 5 widmet sich im Detail der Trocknung und dem daraus resultierenden Schichtprofil. Es werden Mischungen aus Chlorbenzol, Dichlorbenzol und Trichlorbenzol und dem Polymer PMMA, sowie verschiedene Halbleiterpolymere verwendet, welche auf ihre Viskosität, Oberflächenspannung bzw. ihrem Kontaktwinkel untersucht werden. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der theoretischen Vorhersage und der experimentell bestimmten Randüberhöhung der einzelnen Tropfen bei verschiedenen Substrattemperaturen. Zusätzlich wird ein Phasenübergangstintensystem vorgestellt.

Kapitel 6 widmet sich der Entwicklung eines neuen Tintenkonzepts für gedruckte gerichtete organische Polymere unter Verwendung des Kristallisationsmittels 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB). Durch die geeignete Wahl der Prozessparameter konnte eine gerichtete TCB Kristallisation und eine epitaktisch aufgewachsene P3HT-Schicht erhalten werden. Die mikroskaligen P3HT-Röhren wurden auf ihre anisotropen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde eine Morphologie der Fasern entdeckt, bei der die Polymerkette entlang der Faser orientiert ist, sich radialsymmetrisch um den hohlen Kern anordnet und planare kristalline Bereiche bildet.

Zur Erweiterung der Flexibilität dieses Prozesses wurden weitere Druckprozessparameter und Materialien in Kapitel 7 untersucht, um den Einfluss auf die Kristallisation von TCB festzustellen. Dabei zeigte sich, dass die TCB-Konzentration, sowie das verwendete Funktionsmaterial den größten Einfluss auf das Erscheinungsbild der gedruckten Schicht und die Ausbildung der Halbleiterfasern haben.

# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Organische Halbleiter

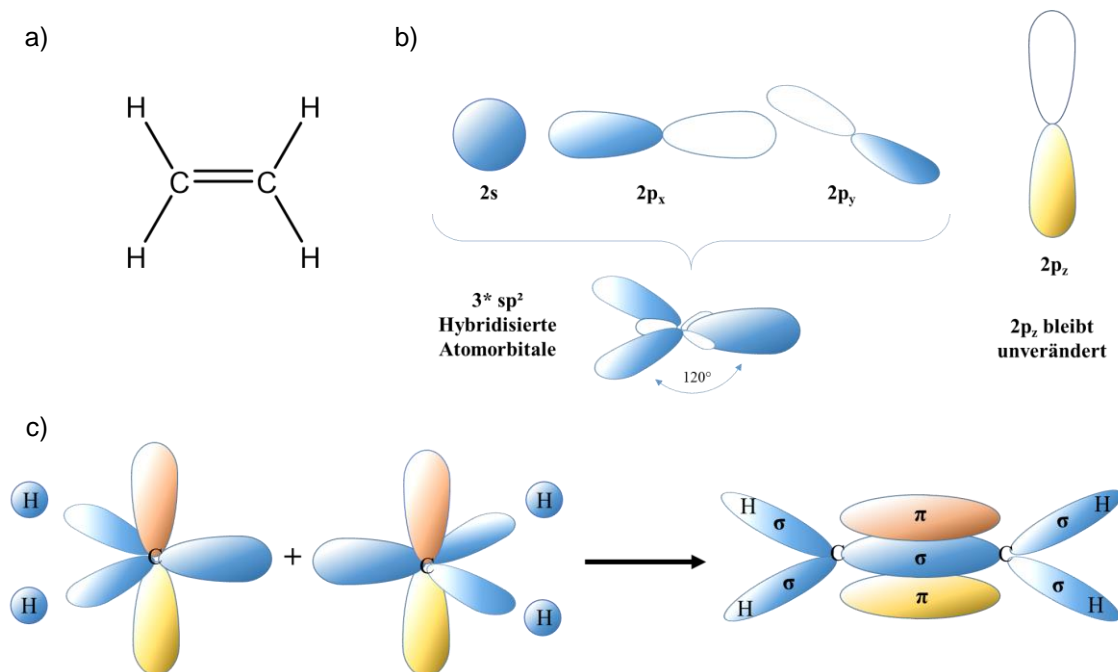
Organische Halbleiter (OH) vereinen die Vorteile von elektronischen Halbleitereigenschaften mit der Vielfalt und Freiheit der modernen chemischen Synthese.<sup>59</sup> Dadurch werden die Fähigkeiten zur Photonabsorption, Photonemission, Schichtmorphologie und elektrischer Leitfähigkeit der Materialien mittels gezieltem Moleküldesign einstellbar.<sup>60,61</sup> All diese Eigenschaften ermöglichen die Flüssig- oder Vakuumprozessierung von Halbleiterbauteilen für Displayanwendung, Beleuchtung oder Solarzellen.<sup>62-66</sup> Infolgedessen können Massenproduktionstechniken wie Rolle-zu-Rolle Beschichtungen mit konventionellen Druckverfahren, beispielsweise Tintenstrahldruck, zum Einsatz kommen, um eine große Stückzahlproduktion zu ermöglichen.<sup>67-71</sup> Dabei bezieht sich die Bezeichnung OH grundsätzlich auf kohlenstoffbasierende Moleküle.

### 2.1.1 Chemischer Aufbau

Das Grundgerüst der OH-Moleküle bilden Wasserstoff- und Kohlenstoffatome. Kohlenstoff hat im Grundzustand sechs Elektronen, davon befinden sich zwei im 1s Orbital, zwei im 2s Orbital und die verbleibenden Elektronen in zwei der drei p Orbitale ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ).<sup>72</sup> Diese Konfiguration wird als  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  dargestellt. In dieser Konfiguration wäre Kohlenstoff in der Lage lediglich zwei kovalente Bindungen auszubilden. Wenn ein Elektron vom 2s in ein p-Orbital angehoben wird, können vier Bindungen ausgebildet werden. Die benötigte Energie hierfür wird durch den Energiegewinn einer maximierten Bindung gewonnen, danach ist Kohlenstoff in der Lage vier Bindungen einzugehen. Bei der Ausbildung von vier kovalenten Bindungen des Kohlenstoffs werden neue Orbitale aus dem 2s und den 2p Orbitalen, die sogenannten Hybridorbitale, die als  $2sp^3$  notiert werden, gebildet. Dabei zeigen die energetisch gleichwertigen Orbitale in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders mit einem Winkel von  $109.5^\circ$ . Ein Beispiel hierfür wäre das Molekül Methan, welches vier Bindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatomen aufweist. Im Falle von Ethen vermischen sich das 2s Orbital und das  $2p_x$  und  $2p_y$  Orbital und ergeben eine  $2sp^2$  Hybridisierung, wie in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Die drei Hybridorbitale befinden sich dabei in der xy-Ebene mit einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander, das vierte Valenzelektron des Kohlenstoffes besetzt das  $2p_z$  Orbital, welches senkrecht zur der xy-Ebene steht.<sup>73</sup>

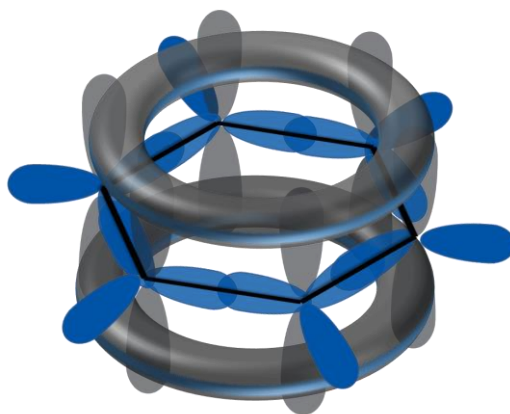
Im Falle des Methans verfügt das Kohlenstoffatom über vier kovalente Bindungen mit jeweils einem Wasserstoffatom. Eine vereinfachte Betrachtung dieser Bindung wäre, dass sich eines der  $2sp^3$  Hybridorbitale mit einem 1s Wasserstofforbital jeweils ein Elektron teilen. Diese Bindung wird  $\sigma$ -Bindung genannt und beschreibt das entstandene Molekülorbital. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der geteilten Elektronen liegt nun vermehrt zwischen den beiden Atomkernen der Bindungspartner. Im Molekül Ethen besitzen die zwei Kohlenstoffatome jeweils zwei  $\sigma$ -Bindungen mit zwei Wasserstoffatomen und eine mit dem jeweiligen anderen Kohlenstoffatom. Darüber hinaus verfügen sie noch jeweils über ein Elektron im  $2p_z$  Orbital, welche sich zu einem  $\pi$ -Orbital vereinigen und eine  $\pi$ -Bindung ausbilden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses  $\pi$ -Orbitals liegt oberhalb und unterhalb der xy-Ebene, wie in Abbildung 2.1(b) schematisch aufgezeigt. Ein weiteres Beispiel für ein Molekül mit  $\pi$ -Bindungen ist das Benzol (Abbildung 2.2). Dabei bilden die  $2sp^2$  Atomorbitale das Grundgerüst des Benzolrings, wobei die Kohlenstoffatome untereinander und mit den sechs Wasserstoffatomen  $\sigma$ -Bindungen eingehen (in der Abbildung blau). Die Elektronen sind dabei stark an die entsprechenden Atomkerne der jeweiligen Bindung gebunden und befinden sich dadurch lokalisiert zwischen ihnen. Im Gegensatz dazu sind die Elektronen der  $2p_z$  Orbitale in den entsprechenden

$\pi$ -Orbitalen vollständig delokalisiert und befinden sich in einer Art Elektronenwolke oberhalb und unterhalb des ebenen Benzolrings (in der Abbildung grau). Dieser Zustand wird delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem genannt, welches nur gering zur eigentlichen Bindungsenergie des Benzolmoleküls beiträgt.<sup>74</sup>



**Abbildung 2.1:** Strukturformel eines Ethenmoleküls. (b) Schattische Darstellung der Atomorbitale von Kohlenstoff für die Ausbildung eines  $sp^2$ -Orbitals. (c) Ausbildung einer  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung im Ethenmolekül.

Die  $\sigma$ -Molekülorbitale spalten sich im Fall einer Molekülbindung in bindende  $\sigma$ - und antibindende  $\sigma^*$ -Orbitale auf. Auf Grund der Stärke in  $\sigma$ -Bindungen ist die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Energieniveaus besonders groß. Wird ein Elektron in ein  $\sigma^*$ -Orbital angeregt, z.B. durch Licht, so würde die Wasserstoffmolekülbindung aufgebrochen (ein Wasserstoffmolekül besitzt auf Grund seiner  $1s^1$  Konfiguration nur eine  $\sigma$ -Bindung mit einem bindenden und antibindenden Molekülorbital). Auf Grund der schwachen Bindung in einem  $\pi$ -Orbital ist die Energiedifferenz zwischen dem  $\pi$  und  $\pi^*$  geringer, welche im Bereich von 1 eV bis 3 eV liegen kann. Dabei sind in organischen neutralen Molekülen die bindenden Orbitale mit zwei Elektronen besetzt und die antibindenden unbesetzt. Das letzte besetzte Orbital und das erste unbesetzte Orbital werden dabei als Grenzorbitale bezeichnet, wobei das höchste besetzte Orbital HOMO (engl. für *Highest Occupied Molecular Orbital*) und das niedrigste Unbesetzte LUMO (engl. für *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) genannt werden. Die  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Bindungen besitzen auf Grund ihrer starken Bindung eine deutlich größere Energiedifferenz als 3 eV und sind der Grund, warum nicht-konjugierte Materialien, welche nur aus  $\sigma$ -Bindungen bestehen, Isolatoren sind und keine Halbleitereigenschaften besitzen.<sup>74</sup>

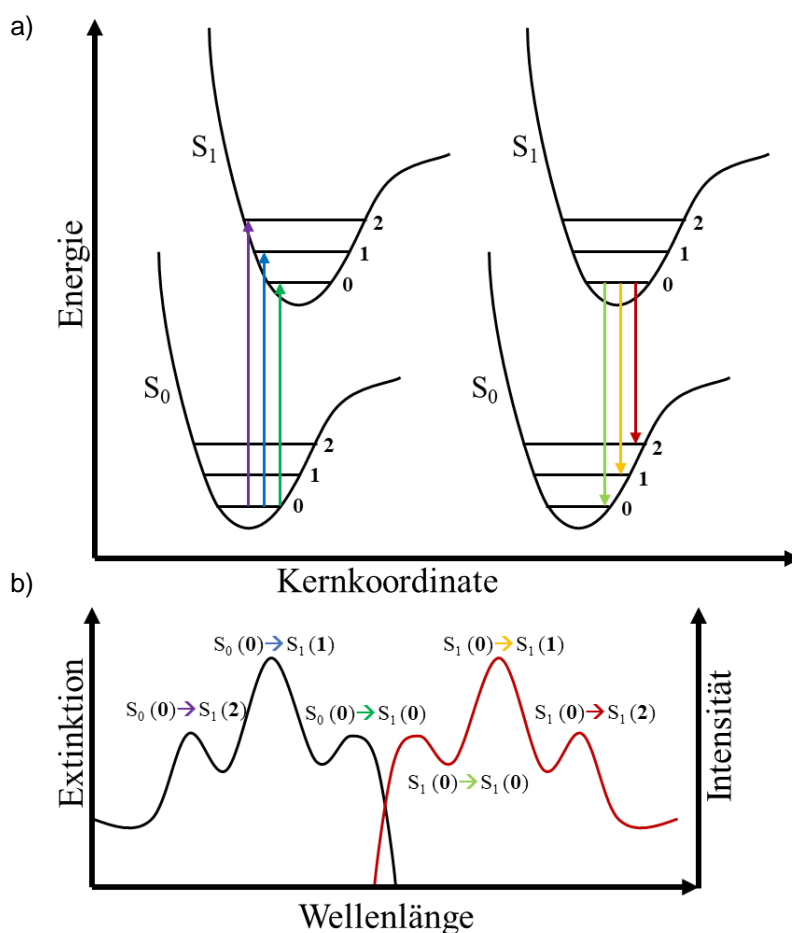


**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Benzolmoleküls und seiner Bindungsorbitale. Die blau dargestellten Orbitale entsprechen den  $\sigma$ -Orbitalbindungen des planaren Benzolrings. Die  $p_z$ -Orbitale (grau) bilden schwache  $\pi$ -Bindungen aus, die über das gesamte Molekül delokalisiert und als eine Elektronenwolke über und unter dem Benzolring abgebildet sind.

### 2.1.2 Optische Eigenschaften

Die Absorption eines Photons mit ausreichender Energie kann ein Elektron vom HOMO in ein LUMO anregen, um ein moleküllokalisiertes Elektron-Loch-Paar zu bilden, das so genannte Frenkel Exziton.<sup>75</sup> Die dazu erforderliche Mindestenergie entspricht der optischen Bandlücke des OHs und kann als grobe Abschätzung für die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO gesehen werden. Ob ein Elektron angeregt werden kann hängt dabei vom Franck-Condon-Prinzip ab und basiert auf der quantenmechanischen Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit für verschiedene Schwingungszustände des Moleküls.<sup>76</sup> Es werden hierfür die Vibrations-, die Rotations- und die elektronische Anregung berücksichtigt. Dabei wird ein elektronischer Zustand  $S_0$  und  $S_1$  in verschiedene Vibrationszustände aufgeteilt  $S_{0,n}$  und  $S_{1,n}$  wie in Abbildung 2.3(a) schematisch dargestellt. Eine Anregung ist umso wahrscheinlicher, je ähnlicher die verschiedenen Vibrationszustände in ihrem Abstand zum Kern sind. Daher sind manche Übergänge wahrscheinlicher als andere und erklären das charakteristische wellenlängenabhängige Absorptionsverhalten. Der Abstand zwischen den einzelnen vibronischen Zuständen ist größer als die bei Raumtemperatur verfügbare thermische Energie  $k_B T$ , aus diesem Grund liegen Moleküle nahezu vollständig im Grundzustand  $S_{0,0}$  vor. Sobald sich das Molekül in einem angeregten Zustand  $S_{1,n \neq 0}$  befindet, relaxiert das Molekül strahlungsfrei in kürzester Zeit in den angeregten vibronischen Grundzustand  $S_{1,0}$ . Wird nun ein Elektron durch optische Anregung vom HOMO in das LUMO angeregt, entspricht dies einem Übergang von  $S_{0,0}$  in einen angeregten Zustand  $S_{1,n}$ . Der angeregte Zustand relaxiert unter Abgabe von Wärme an das umgebende System in den energieärmsten angeregten Zustand  $S_{1,0}$ . Wenn nun das Exziton strahlend rekombiniert, wird ein Photon ausgestrahlt mit der Energiedifferenz zwischen dem  $S_{1,0}$  und dem entsprechenden vibronischen Zustand des elektronischen Grundzustandes  $S_{0,n}$  Abbildung 2.3(b). Erfolgt die Anregung des Elektrons unter Beibehaltung des ursprünglichen Elektronenspins, so nennt man diesen Zustand Singlettzustand. Dieser strahlende Übergang in den Grundzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet, welcher sich zeitlich in Bereichen von  $10^{-10}$  s bis  $10^{-7}$  s abspielt. Im angeregten Zustand  $S_{1,n}$  kann es mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zu einer Spinumkehr des Elektrons kommen. Dabei geht es in den Energiezustand  $T_{1,n}$  über, welcher geringer ist als  $S_{1,n}$  und wird als Triplett-Zustand bezeichnet. Die verbleibenden Elektronen im HOMO und

im LUMO haben nun einen parallelen Spin, welcher nach dem Pauli-Prinzip eine Rekombination des angeregten Elektrons im HOMO verbietet. Dadurch kommt es zu einer vergleichsweise langsamen strahlenden Entvölkerung des  $T_{1,n}$  Zustandes in den  $S_{0,n}$  Zustand. Dieser strahlende Übergang wird als Phosphoreszenz bezeichnet und besitzt eine Lebensdauer bis zu  $10^2$  s. Ein nichtstrahlender Übergang ist daher deutlich wahrscheinlicher und erfolgt unter Freisetzung von Wärme.<sup>77,78</sup>



**Abbildung 2.3:** (a) Optisch angeregte Übergänge eines organischen Moleküls. (b) Absorptions- und Fluoreszenzspektren eines organischen Moleküls mit zugehörigen elektronischen und vibronischen Übergängen, die lokale Maxima in den jeweiligen Spektren hervorrufen. Die spektrale Verschiebung von Absorption zur Fluoreszenz wird durch die Stokes-Verschiebung hervorgerufen.

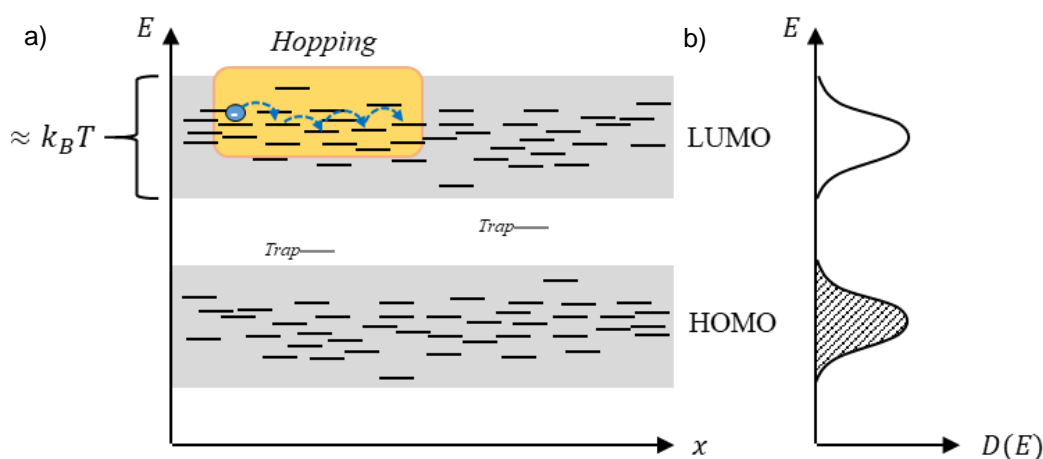
### 2.1.3 Elektrische Eigenschaften

Der Ladungstransport in Halbleitern, wie ihn das Bändermodell vorsieht, ist für OH nur bedingt anwendbar. Bei anorganischen Halbleitern handelt es sich um hochgeordnete symmetrische Systeme mit hohen Bindungskräften. Die vergleichsweise geringe thermische Energie bei Raumtemperatur reicht aus, um geformte Exzitonen sofort in freie Ladungsträger zu dissoziieren, welche über den gesamten Kristall delokalisiert sind. In OH werden die Moleküle durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Ladungsträger treten molekülgebunden im entsprechenden HOMO und LUMO auf, da Exzitonen eine höhere Bindungsenergie in organischen Materialien aufweisen und nicht durch die thermische Energie bei



Raumtemperatur dissoziieren. Ihre entgegengesetzten Ladungen und die daraus resultierende Coulomb-Wechselwirkung können nicht stark genug von der Umgebung abgeschirmt und kompensiert werden.

Der Transport von Ladungsträgern in OH muss für verschiedene Fälle betrachtet werden. So gibt es amorphe, polykristalline und Einkristallsysteme die sich durch ihre unterschiedlichen inter- und intra-molekularen Wechselwirkungen auch in ihren elektrischen Eigenschaften unterscheiden. Der Ladungstransfer findet von einem besetzten Molekülorbital zu einem anderen unbesetzten Molekülorbital statt. Elektronen werden von LUMO zu LUMO transferiert, Löcher entsprechend von HOMO zu HOMO. In einem idealisierten organischen Einkristall könnten durch die periodische elektronische Wechselwirkung der Moleküle die Ladungen über kurze Strecken bänderartig von Molekül zu Molekül transportiert werden. In der Realität muss dieses Bild jedoch erweitert werden. Durch chemische Verunreinigungen, Moleküldefekte oder Schichtdefekte, wie bei Polykristallinität oder amorphen glasähnlichen Zuständen, kommt es selten zu einer ausgedehnten Fernordnung. Dies bedeutet auch, dass die Polarisierbarkeit der Nachbarmoleküle einer Variation unterliegt und somit auch der davon abhängige Energiebetrag der HOMO und LUMO-Zustände. Man kann daher von einer Akkumulation vieler einzelner Zustände sprechen. Diese Zustände werden als Zustandsdichte (engl. *Density of States*, DOS) bezeichnet und lassen sich als gaußverteilte Energieniveaus beschreiben. Ladungsträger können sich daher nur lokal annähernd frei bewegen, dies kann z.B. innerhalb eines kristallinen Bereichs oder innerhalb einer Polymerkette sein. Ladungsträger können zwischen intramolekularen oder intermolekularen Zuständen wechseln, solange die erforderliche Energiedifferenz kleiner ist als die vorhandene thermische Energie ( $k_B T$ ). Dieser Ladungstransfer wird *Hopping*-Transport (engl. für Hüpfen) genannt (Abbildung 2.4). Dieser Transportmechanismus ist im Gegensatz zum Bandtransport, neben seiner deutlichen reduzierten Effektivität, temperaturabhängig. In einem delokalisierten  $\pi$ -System führt eine Temperaturerhöhung zu stärkeren Molekülschwingungen, welche als Phononen mit den Ladungsträgern wechselwirken und diese streuen, welches zur Folge hat, dass die Leitfähigkeit reduziert wird. Im Gegensatz dazu wird bei steigender Temperatur der *Hopping*-Transport begünstigt, da die einzelnen Energiezustände schneller verlassen werden können. Der Ladungsträgertransport ist abhängig von elektronischen Wechselwirkungen der Hopping-Niveaus und deren geometrische Ausrichtung zueinander. Daher ist eine molekulare Nah- und Fernordnung anzustreben um den intra- und intermolekularen Hopping-Transport zu verstärken, ohne Energiebarrieren einzuführen wie Kristalldefekte oder Korngrenzen.<sup>77,79–81</sup>

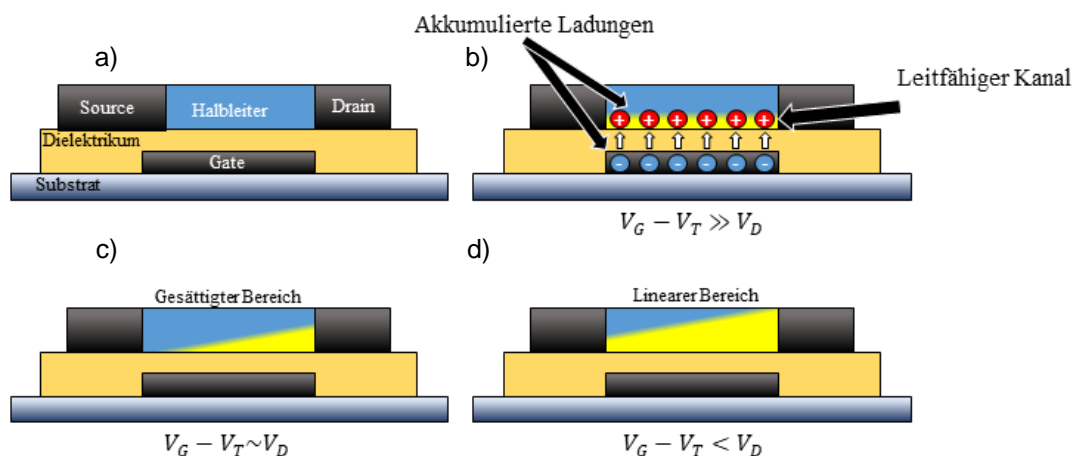


**Abbildung 2.4:** (a) Transport von Ladungsträgern in einem organischen Halbleiter via inter- und intramolekularer Übergänge zwischen lokalisierten Energiezuständen durch den *Hopping*-Prozess.

### 2.1.4 Organischer Feldeffekttransistor (OFET)

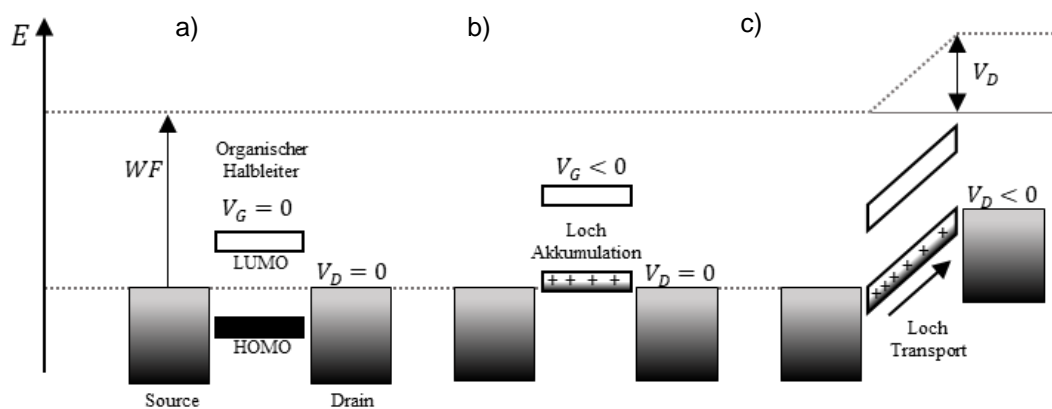
Das verbesserte physikalische Verständnis des Ladungstransports und der Struktur-Eigenschaft-Beziehung hat die Entwicklung besserer organischer Halbleitermaterialien für Bauteile, welche auf Ladungstransport angewiesen sind, verbessert, wie z.B. organische Feldeffekttransistoren (OFET), organische Solarzellen (OSZ) oder OLEDs. Als Grundlage zur Beschreibung von OFETs dient das Metal-Oxid-Silizium-Feldeffekttransistor-Modell (MOSFET), welches den Grundbaustein neuer Halbleitertechnologien darstellt.

Ein Transistor ist ein elektronisches Bauteil mit drei Elektroden. Dabei dienen die Source- und Drain-Elektroden als Kontakt für einen ladungstransportierenden Kanal in einer Halbleiterdünnschicht, der durch die dritte Elektrode, dem Gate, kontrolliert wird. Der Abstand zwischen Source und Drain wird als Kanallänge  $L$ , und der geometrische Überlapp, bei dem beide Elektroden parallel verlaufen, als Kanalweite  $W$  bezeichnet. In einem Feldeffekttransistor wird der Strom im Kanal über die Gate-Elektrode gesteuert. Dabei ist diese vom leitfähigen Kanal über einen dielektrischen Isolator getrennt und bildet einen Kondensator, wobei die Gegenelektrode des Kondensators die Halbleiterschicht darstellt (Abbildung 2.5(a)). Der Aufbau in Abbildung 2.5 wird als *Bottom-Gate Bottom-Contact* bezeichnet, da sich die Gate-Elektrode mit Dielektrikum und die Source/Drain Kontakte unterhalb des Halbleiters befinden. Der Aufbau solcher Strukturen ist nahezu frei wählbar, solange der Halbleiter durch das Dielektrikum von der Gate-Elektrode getrennt ist und ein leitfähiger Kanal im Halbleiter ausgebildet werden kann, dessen Ladungsträger durch Source und Drain extrahiert werden. Um Ladungsträger zwischen Source zu Drain zu transportieren benötigt es die Source-Drain-Spannung  $V_D$ . Durch eine angelegte Spannung  $V_G$  an der Gate-Elektrode kann die daraus resultierende akkumulierte Ladung am Dielektrikum, durch das entsprechend hervorgerufene elektrische Feld im Halbleiter, den Stromfluss zwischen Source und Drain steuern. Dieser leitfähige Kanal ist lediglich wenige Nanometer dick und betrifft meist nur wenige Moleküllagen in der Halbleiterschicht (Abbildung 2.5(b)). Die Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche ist dabei eine Funktion der elektrischen Felder, hervorgerufen von  $V_G$  und  $V_D$ , die sich entlang der Kanallänge ändert. Der leitfähige Bereich des Kanals endet, wenn das elektrische Feld ein materialspezifisches Minimum unterschreitet (Abbildung 2.5(c)). Ob der leitfähige Bereich ausreichend zwischen Source und Drain ausgebildet ist, unterteilt die Transistorfunktionsweise in saturiert (für nicht vollständig ausgebildet) und linear (für einen vollständig ausgebildeten leitfähigen Kanal, Abbildung 2.5(d)).



**Abbildung 2.5:** (a) Schematische Darstellung eines *Bottom-Gate Top-Contact* Dünnschichttransistor. (b) Ladungsträgerkonzentrationsprofil in einem Transistorkanal. (c) Der leitfähige Kanal schnürt ein und ist nicht vollständig zwischen den zwei Elektroden ausgebildet, was als gesättigter Bereich bezeichnet wird. (d) Der lineare Bereich besitzt keinen eingeschnürten verkürzten leitfähigen Kanal.

Um das Funktionsprinzip des Feldeffektes näher zu beschreiben, ist ein Energielevelldiagramm in Abbildung 2.6 dargestellt. Im ausgeschalteten Zustand ( $V_G = 0, V_D = 0$ ) des OFET befindet sich das HOMO und LUMO des Halbleiters in einem bestimmten Abstand zum Fermi-Niveau der Source/Drain-Elektroden (Abbildung 2.6(a)). Durch das Anlegen einer negativen Spannung an der Gate-Elektrode kommt es zu einem elektrischen Feld an der Dielektrikum/Halbleiter-Grenzfläche. Es werden positive Spiegelladungen im Halbleiter erzeugt, welche den Halbleiter elektrochemisch p-dotieren und sein Fermi-Niveau herabsenken, welches das HOMO und LUMO augenscheinlich anheben. Wenn durch das elektrische Feld der Halbleiter ausreichend dotiert wird, so sind die Fermi-Niveaus der Elektroden und das HOMO des Halbleiters auf gleicher Höhe (Abbildung 2.6(b)) und Löcher können ungehindert in das HOMO fließen. Diese freien Ladungsträger an der Dielektrikum/Halbleiter-Grenzfläche führen durch eine angelegte Spannung an der Drain-Elektrode  $V_D$  zu einem elektrischen Strom zwischen der Source/Drain-Elektrode (Abbildung 2.6(c)).



**Abbildung 2.6:** (a) Idealierte Darstellung eines organischen Halbleiters in einem Energielevelldiagramm. (b) Elektrochemisches Doping des Halbleiters durch Ladungsträgerakkumulation resultierend aus dem Feldeffekt des Gate-Potentials. (c) Ladungstransport der Löcher von der Source- zur Drain-Elektrode.

Für den Fall in Abbildung 2.6(b) wird ein ohmscher elektrischer Kontakt ohne eine Schwellenspannung  $V_T$  angenommen. Durch das Anlegen einer Spannung  $V_G$  an der Gate-Elektrode kommt es zur Ladungsträgerakkumulation an dem Gate-Isolator, im Idealfall mit der gleichen Anzahl an Ladungsträgern an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche. Bei einem Kontakt von einem organischen Halbleiter mit einem Metall kommt es häufig zu Aufladungseffekten die einen Dipol an der Grenzfläche erzeugen. Dieses führt zu einer Bandverbiegung, welche eine  $V_T \neq 0$  benötigt um Ladungsträger in das HOMO zu injizieren oder zu blockieren. Darüber hinaus gilt es auch tiefliegende elektronische Zustände, wie z.B. Defekte oder Verunreinigungen, aufzufüllen bevor ein leitfähiger Kanal entstehen kann.

Die Ladungsträgerdichte im Kanal kann an einer bestimmten Position ( $x$ ) mit der Flächendichte über die Spannungsdifferenz wie folgt beschrieben werden:

$$q_{ind}(x) = n(x)et = C_{ox}(V_G - V_T - V(x)) \quad (1)$$

Dabei ist  $C_{ox}$  die Isolatorkapazität pro Fläche ( $\text{nF}/\text{cm}^2$ ),  $n(x)$  Anzahl der Ladungen im Kanal,  $e$  die Elementarladung und  $t$  entspricht der Schichtdicke der geladenen Schicht im Halbleiter und entspricht der schematischen Darstellung in Abbildung 2.5(b) für  $V_G < 0$  und  $V_D = 0$ .

Wenn allerdings  $V_D \neq 0$  kleiner als  $V_G$  ist, kommt es zu einem linearen Gradienten in der Ladungsträgerkonzentration entlang des Kanals (Abbildung 2.5(c)). Um nun das Stromspannungsverhalten eines Dünnschichttransistor (engl. *Thin Film Transistor*, TFT) zu bestimmen, kann als erste Näherung das ohmsche Gesetz herangezogen werden:

$$\frac{I_D}{tW} = \sigma \frac{V_D}{L} \rightarrow I_D = \frac{W}{L} (n_{ind,av} e t) \mu V_D \quad (2)$$

Mit  $\sigma$  für die Leitfähigkeit,  $\mu$  für die Ladungsträgermobilität und  $n_{ind,av}$  für die mittlere Ladungsträgerkonzentration im Kanal. Wenn die Formel 1 und 2 zusammengeführt wird erhält man:

$$I_D = \frac{W}{L} C_{ox} \mu \left[ (V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad (3)$$

Diese Formel entspricht der Standardformel für den linearen Bereich und beschreibt den Transport wie in Abbildung 2.5(d) dargestellt. Die Formel verdeutlicht, dass der Strom linear mit der Gate-Spannung und quadratisch mit der Drain-Spannung skaliert. Für den Fall  $(V_G - V_T) \gg V_D$  ist näherungsweise gestattet den  $\frac{V_D^2}{2}$ -Term zu vernachlässigen:

$$I_{D,lin} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu [(V_G - V_T) V_D] \quad (4)$$

Daraus lassen sich zwei Ableitungen bestimmen, mit denen die Ladungsträgermobilität bestimmt werden kann. Die *Conductance*  $g_d$  und die *Transconductance*  $g_m$ :

$$g_{m,lin} = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \Big|_{V_D=const} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{lin} V_D \quad (5)$$

$$g_d = \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \Big|_{V_G=const} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{lin} (V_G - V_T) \quad (6)$$

Die Mobilität lässt sich aus der Steigung einer Messung von variierender Gate-Spannung bei konstanter Drain-Spannung nach Gleichung 5 bestimmen:

$$\mu_{lin} = \frac{L}{W C_{ox} V_D} g_m \quad (7)$$

Im saturierten Bereich Abbildung 2.5(c) mit  $(V_G - V_T) < V_D$  ist kein vollständiger Kanal zwischen den Elektroden ausgebildet (*pinch-off*) und eine Steigerung von  $V_D$  führt zu keiner Steigerung im Stromfluss. Durch eine näherungsweise Ersetzung von  $V_D$  mit  $(V_G - V_T)$  in Gleichung 4 erhält man:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu [(V_G - V_T)^2] \quad (8)$$

In Analogie zum linearen Bereich kann auch hier eine saturierte *Transconductance* bestimmt werden, welche ebenfalls eine Funktion von  $V_G$  ist:

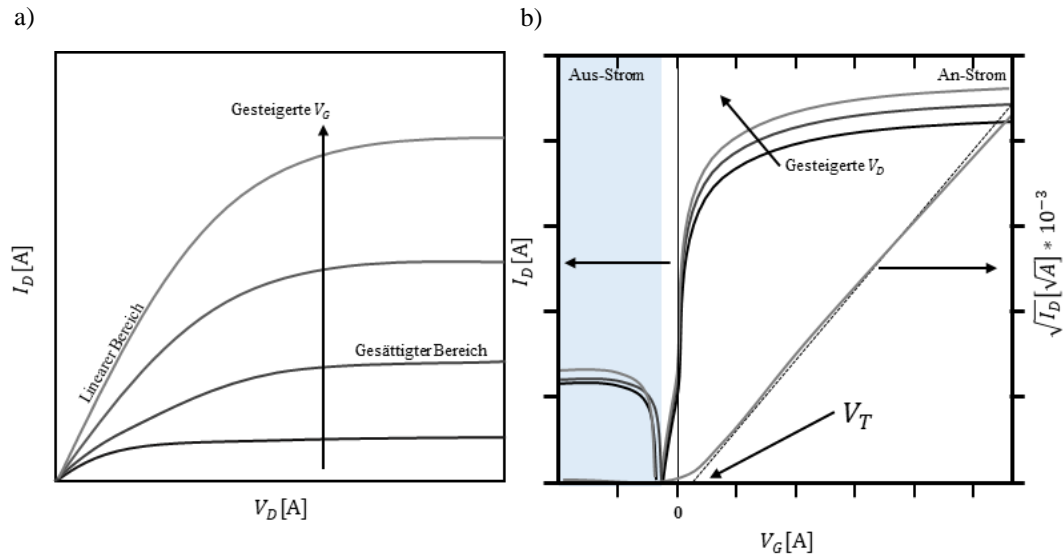
$$g_{m,sat} = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \Big|_{V_D=const} \right)^2 = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{lin} \quad (9)$$

Und man erhält für die saturierte Mobilität:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{W C_{ox}} g_{m,sat} \quad (10)$$

Die organischen Dünnschichttransistoren werden typischerweise durch zwei Messungen charakterisiert. Dabei wird entweder die Gate-Spannung konstant gehalten und bei verschiedenen Drain-Spannungen gemessen (Abbildung 2.7(a)), oder die Drain-Spannung bleibt konstant und die Gate-Spannung wird variiert

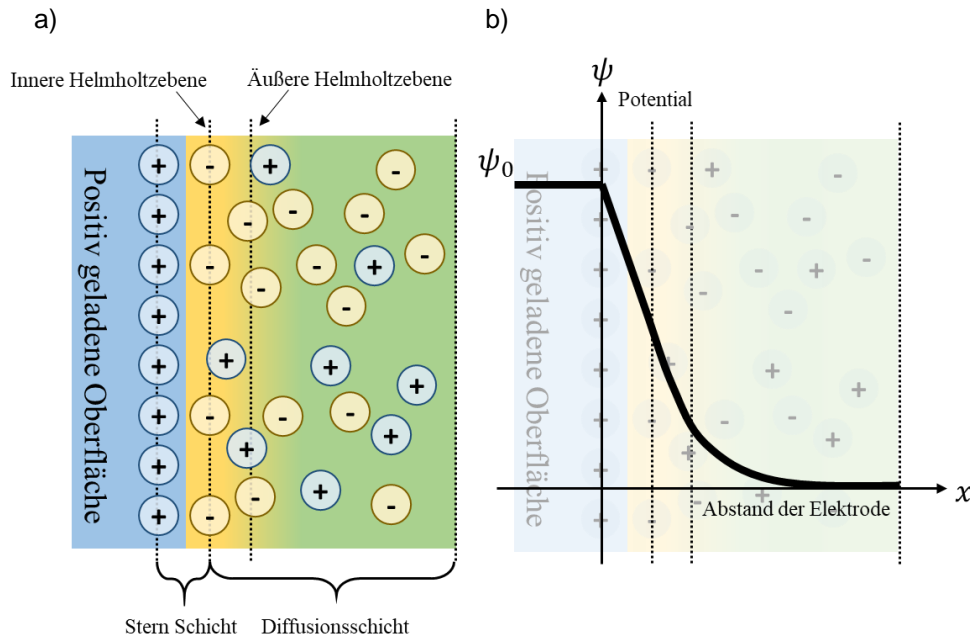
(Abbildung 2.7(b)), welche als *Output*- bzw. als *Transfer*-Kurve bezeichnet werden. Darüber hinaus kann das *on-off* Verhältnis bestimmt werden, wobei ein großes Verhältnis bedeutet, dass geringe Gate-Spannungen ausreichen um gute Signal-Rauschen-Verhältnisse zu erzeugen.<sup>79,82-84</sup>



**Abbildung 2.7:** (a) Beispiel einer  $I_D - V_D$  Kurve für einen organischen Halbleiter mit verschiedenen Gate-Spannungen. (b) Beispiel einer  $I_D - V_G$  Kurve in semilogarithmischer Auftragung für verschiedene Drain-Spannungen. Die  $I^{1/2} - V_G$  Kurve referenziert zu der rechten Achse, der Schnittpunkt mit der X-Achse bestimmt die Schwellspannung  $V_T$ .

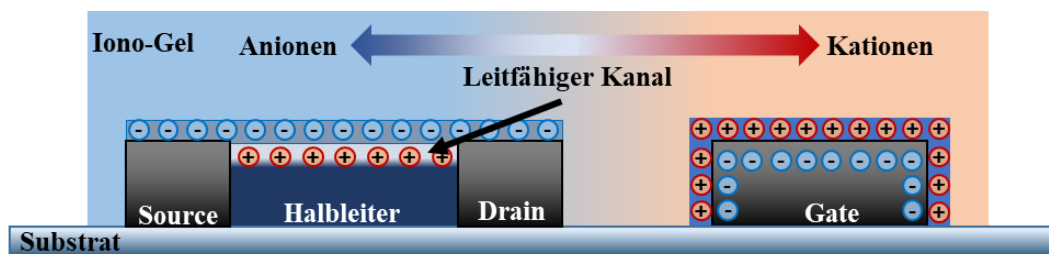
In jüngster Zeit haben elektrische Doppelschichttransistoren (EDLT) als attraktives Werkzeug für Bauteil-anwendungen auf sich aufmerksam gemacht, da sie hohe Ladungsträgerdichten bei vergleichsweise geringen Gatespannungen erzeugen können. Die wichtigste Bauteileigenschaft ist hierbei die Fähigkeit elektrische ionische Doppelschichten auszubilden, bestehend aus einem Elektrolyten wie z.B. ionische Flüssigkeiten mit mobilen Ladungsträgern. Als nähere Betrachtung dient das Modell eines Kondensators mit einem elektrolytischen Dielektrikum und frei beweglichen Ladungen. Beim Anlegen einer externen Spannung an die Kondensatorelektroden werden sich die Kationen und Anionen an die entsprechende Oberfläche der Elektroden anlagern und eine elektrische Doppelschicht (EDL) ausbilden. Die EDL besteht aus einer Raumladungszone von Seiten der Elektrode und einer ionischen Raumladungszone im Elektrolyt. Die Kapazität ist hierbei proportional zur Oberflächengröße der EDL und der korrespondierenden absorbierten Ladung.<sup>85-87</sup>

Es gibt drei Modelle zur Beschreibung der EDL. Das einfachste ist das Helmholtz-Modell, welches lediglich von zwei entgegengesetzten Ladungspaaren in der Elektrode und im Elektrolyt ausgeht. Durch die Erweiterung des Modells um solvatisierte Ionen und dynamische Diffusionsprozesse wurden eine innere und äußere Helmholtz-Ebene eingeführt. In Abbildung 2.8(a) ist schematisch ein solches Modell dargestellt. Das elektrische Potential fällt dabei an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche rapide ab und es können durch die betreffende Monolage von Atomen in der Helmholtz-Schicht sehr hohe elektrische Felder an der Grenzfläche erzeugt werden (Abbildung 2.8(b)).



**Abbildung 2.8:** (a) Modell von elektrischen Doppelschichten an einer positiv geladenen Oberfläche. Dargestellt ist das Stern-Modell mit der inneren und äußeren Helmholtzschicht. Dabei wird die innere Helmholtzschicht aus den Anionen gebildet, die direkt auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind. Die äußere Helmholtzschicht wird aus nicht spezifisch oberflächenadsorbierten Anionen gebildet, mit der auch die Diffusionsschicht beginnt. (b) Energiediagramm, welches den Potentialabfall an der Elektrodenoberfläche und der Elektroden-Elektrolyt-Schicht darstellt.

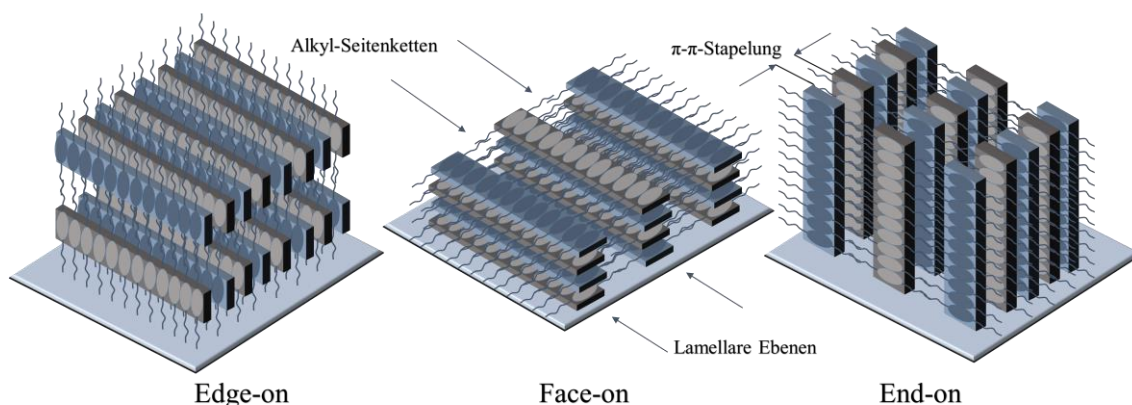
Überträgt man diesen Aufbau eines Kondensators und ersetzt eine Elektrode durch einen Halbleiter, erhält man eine Transistorstruktur, wie sie weiter oben bereits beschrieben wurde. Als Ionenleitende Schicht können sowohl Wasser mit solvatisierten Ionen, als auch flüssige Ionen oder eine ionenleitfähige Matrix zum Einsatz kommen. Legt man nun eine Spannung an einer mit der Ionenleiterkontaktierten Elektrode an, und es sind frei bewegliche Ionen verfügbar, so bildet sich an der Elektrolyt-Halbleiter-Grenzfläche eine EDL aus und der Halbleiterkanal wird durch das lokale elektrische Feld elektrochemisch dotiert. Es kann entsprechend ein leitfähiger Kanal geformt werden, wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Um hohe elektrische Felder der entsprechenden Kapazitäten an den Grenzflächen von  $10\text{-}500 \mu\text{Fcm}^{-2}$  zu erzeugen, werden lediglich niedrige Gate-Spannungen von unter 2 V benötigt.<sup>88</sup>



**Abbildung 2.9:** Konfiguration der elektrischen Doppelschicht in einem Iono-Gel-Transistor mit seitlicher Gegenelektrode.

### 2.1.5 Anisotropie in organischen Halbleiterschichten

Flüssigprozessierte organische Halbleiter weisen im Regelfall ein hohes Maß an Unordnung in ihrer Schichtmorphologie auf.<sup>89</sup> Die Moleküle und mögliche vorhandene Agglomerate oder Kristalldomänen zeigen eine zufällige Orientierung zueinander auf und selbst nanoskopische polykristalline Schichten besitzen, makroskopisch betrachtet, statistisch gemittelte isotrope Eigenschaften. Jüngste Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von organischen Halbleitermaterialien zeigen, dass sie einen wesentlichen Beitrag zur Massenware der Konsumelektronik beitragen könnten.<sup>83,90</sup> Um die Kommerzialisierung organischer Bauteile voran zu treiben, ist ein grundlegendes Verständnis zwischen der Nanostruktur und dem Ladungstransport notwendig. Daher wurden Verfahren entwickelt um gezielt gerichtete Halbleitermaterialschichten reproduzierbar im Labormaßstab herzustellen, um die Untersuchung der grundlegenden Funktionsmechanismen dieser Bauteile zu ermöglichen. Dabei kamen verschiedenste Verfahren zum Einsatz, mit denen halbleitende Polymere oder Moleküle mit einer bestimmten Orientierung zueinander im Bereich von Nanometer bis hin zu Zentimeter ausgerichtet werden konnten.<sup>36,91–93</sup> Unter anderem dienen Reiben oder Dehnen von bereits applizierten Halbleiterschichten dazu, Schichten mit einer Vorzugsrichtung zu erzeugen.<sup>50,51,94,95</sup> Durch die Bestimmung und Charakterisierung der Molekülorientierungen konnten direkte Rückschlüsse auf die elektronischen und optischen Eigenschaften geschlossen werden.<sup>96–98</sup> Dabei konnte bei halbleitenden Polymeren anisotropes Transportverhalten identifiziert und zwischen inter- und intra-Polymerkettenladungstransport unterschieden werden.<sup>99,100</sup> Darüber hinaus spielen die Kettenlänge, der Materialtyp und die Regioregularität nachweislich eine wichtige Rolle bei der Schichtbildung.<sup>101–103</sup> Die Orientierung der Materialien wird dabei mit ihrer Lang- oder Kurzachse relativ zur Substratoberfläche beschrieben. Kristallite sind dabei meist mit ihrer Langachse parallel zur Oberfläche ausgerichtet und werden als *face-on* oder *edge-on* bezeichnet, in Abhängigkeit davon ob die Kurzachse ebenfalls parallel oder senkrecht zur Oberfläche verläuft, schematisch dargestellt in Abbildung 2.10.<sup>37</sup> Dabei handelt es sich jedoch meist nicht um perfekte Kristalle, wie sie aus den anorganischen Materialien bekannt sind. Vielmehr handelt es sich um kristalline lamellare Strukturen von gefalteten Polymerketten, welche in einer amorphen Matrix aus sich selbst eingebettet sind.<sup>104</sup> Das Verhältnis von amorphen zu kristallinen Bereichen kann stark variieren und ist abhängig von den gewählten Proessbedingungen.<sup>60,105–107</sup>



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung von einer *edge-on*, *face-on* und *end-on* molekularen kristallinen Anordnung eines organischen Polymers. Die Polymerketten liegen in lamellaren Ebenen vor, mit einer planaren Anordnung der aromatischen Monomereinheiten und Bereichen mit den Alkyl-Seitengruppen. Die Langachse des Polymers kann dabei parallel und die Kurzachse senkrecht (*edge-on*) oder parallel (*face-on*) zur Substratoberfläche verlaufen.<sup>108–110</sup>

Durch die Nah- und Fernordnung der organischen Halbleiterschichten unterliegt auch die atomare Anordnung der Moleküle einer Regelmäßigkeit mit entsprechender Elektronendichteverteilung. Diese Periodizität der Molekülverteilung und der damit einhergehenden einheitlichen Orientierung der Übergangsdipolmomente der Moleküle, sorgen für ein optisches und elektronisches anisotropes Verhalten. Dies hat zur Folge, dass linear polarisiertes Licht, also Licht, das nur eine Schwingungsebene des E-Feld-Vektors besitzt, in Abhängigkeit seiner Orientierung zu den in der Schicht vorhandenen ausgerichteten Übergangsdipolmomenten wechselwirkt. Auch Eigenschaften wie die thermische und elektrische Leitfähigkeit werden beeinflusst und zeigen anisotropes Verhalten.<sup>98,111–113</sup> Darüber hinaus konnten gezielt orientierte Filme hergestellt werden, um polarisierte Emission zu erzeugen oder polarisationsabhängige Absorption hervorzurufen.<sup>22,114,115</sup>



## 3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für Tintenstrahldruck erklärt und erläutert. Es werden die Funktionsweise der Drucktechnologie, sowie die Eigenschaften und Charakterisierung der eingesetzten Tinten erläutert. Kapitel 3.2 widmet sich den rheologischen, physikalischen und theoretischen Konzepten zur Tintenherstellung. Darüber hinaus werden in Kapitel 3.3 die Tintenstrahldrucktechnologie vorgestellt und deren zugrundeliegenden Tropfenerzeugung, Druckmustererstellung und die verfügbaren Prozessparameter und deren Auswirkungen auf das Druckergebnis gezeigt.

### 3.1 Tintenstrahldruck

Industrieller Tintenstrahldruck bietet schon heute eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten wie graphischer Druck, Verpackungsdruck, Dekordruck und Barcode-Generierung, 3D-Druck, Leiterbahndruck, Solarzellenherstellung, Displayanwendungen, Verkapselung oder pharmazeutische Dosierung. Dies sind nur ein paar Beispiele die deutlich den flexiblen Einsatz dieser Technologie darstellen.<sup>15,116-123</sup> Durch die digitale Steuerung der Tropfenerzeugung bei piezobetriebenen Druckköpfen sind computergenerierte Muster sowohl für zweidimensionale als auch für dreidimensionale Flächen und Objekte schnell und einfach realisierbar. Das kontaktfreie Druckverfahren ist durch die fortschreitenden Technologieentwicklungen in der Lage die kostengünstige Massenproduktion der geforderten Sensoren für die Digitalisierung der Industrie 4.0 zu ermöglichen. Industrieller Tintenstrahldruck ermöglicht schon jetzt neue Möglichkeiten in Produktion und Einsatzmöglichkeit für Hersteller, da zeit- und kostenintensive Rüstzeiten entfallen und schnell und einfach auf Kundenwünsche in Design und Stückzahlen eingegangen werden kann, ohne dabei an Skalierbarkeit einzubüßen.<sup>124,125</sup>

### 3.2 Tinte

#### 3.2.1 Viskosität

Die dynamische Viskosität ist ein Maß für den Durchflusswiderstand bei einer Scherbeanspruchung einer Flüssigkeit. Dabei ist sie als Proportionalitätsfaktor zwischen Schergeschwindigkeit und Scherbelastung definiert:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (11)$$

$F$  ist die Tangentialkraft die benötigt wird, um eine planare Fläche der Größe  $A$  parallel zu einer Oberfläche mit dem Abstand  $x$  mit Geschwindigkeit  $v$  zu bewegen. Für gewöhnliche Flüssigkeiten ist  $\eta$  erwartungsgemäß konstant und werden als Newtonische Flüssigkeit bezeichnet. Wird die dynamische Viskosität von Gleichung Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. durch die Dichte der Flüssigkeit dividiert, erhält man die kinematische Viskosität ( $\nu$ ). Dabei ist die Viskosität abhängig von der Temperatur und nimmt monoton mit steigender Temperatur ab.<sup>79,126</sup>

Die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur und verschiedenen Scherraten zu messen, kann mit Hilfe des Hagen-Poiseuille-Gesetz geschehen, welches den Volumenstrom in einem geschlossenen Gefäß bei einer laminaren stationären Strömung durch einen Kanal beschreibt. Bei einer festgelegten Kanalgeometrie, wie in einem Mikrofluidikkanal und einem definierten Volumenstrom, dieser kann beispielweise

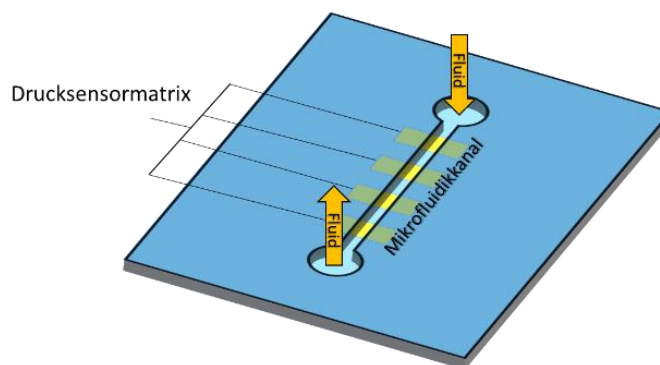
durch eine Spritzenpumpe erzeugt werden, kann die Viskosität über den gemessenen Druckabfall als Position im Kanal wie folgt berechnet werden:

$$\gamma_{app} = \frac{6Q}{wh^2} \quad (12)$$

$$\tau = -\frac{\Delta p}{\Delta x} \frac{wh}{(2w + 2h)} \quad (13)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma_{app}} \quad (14)$$

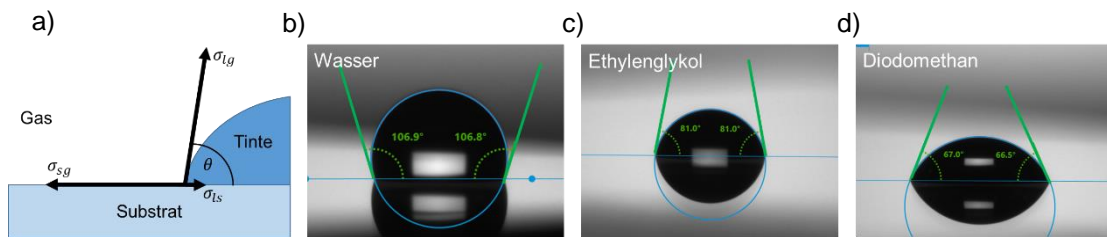
Mit  $Q$  als Volumenstrom,  $\gamma_{app}$  als gemessener Druck,  $w$  als Kanalweite,  $h$  als Kanalhöhe und  $\tau$  als Scherbelastung durch die Kanalwände. In einem rechtwinkligen Kanal befinden sich vier auf MEMS-Technologie basierende Siliziumdrucksensoren und liefern eine exakte Analyse des Druckabfalls innerhalb des Kanals beim Durchströmen der zu untersuchenden Flüssigkeit. In Abbildung 3.1 ist ein solcher Messaufbau skizziert. Dieser Messaufbau ermöglicht bei geringem Testvolumen in Abhängigkeit der Kanalgeometrie und der Sensitivität der Drucksensoren geringe bis extrem hohe Scherraten (bis zu  $1.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.<sup>127</sup>



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau eines auf MEMS-Technologie basierende Viskosimeter mit einem Mikrofluidikkanal und einer Drucksensormatrix.

### 3.2.2 Freie Oberflächenenergie – Statischer Kontaktwinkel

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Benetzbarkeit einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche kann mit Hilfe des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Oberfläche bestimmt werden. Dabei wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf die Oberfläche appliziert und der entstehende Winkel an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Oberfläche vermessen. Vollständige Benetzung entspricht einem Winkel von  $0^\circ$ , zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  gilt die Oberfläche als benetzbar und ab  $90^\circ$  gilt sie als nicht benetzbar.



**Abbildung 3.2:** (a) Schematische Darstellung des Kontaktwinkels  $\theta$  einer Flüssigkeit auf einem Substrat nach Young mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_{lg}$ , der Oberflächenenergie des Substrates  $\sigma_{sg}$  und der Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Substrat  $\sigma_{sl}$ . Gemessene Kontaktwinkel auf einem Substrat für (b) Wasser, (c) Ethylenglykol und (d) Diodomethan.

Nach der Young'schen-Gleichung gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel  $\theta$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_l$ , der Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat  $\sigma_{sl}$  und der freien Oberflächenenergie des Substrates  $\sigma_s$  wie in Abbildung 3.2 schematisch gezeigt:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (15)$$

Um diese Gleichung zu lösen muss die unbekannte Grenzflächenspannung  $\sigma_{sl}$  berechnet werden. Nach der Methode von Fowkes kann die Grenzflächenspannung über die gleichartige Wechselwirkung von Substrat  $\sigma_s$  und Flüssigkeit  $\sigma_l$  aus dem geometrischen Mittelwert berechnet werden. Dabei werden diese Wechselwirkungen primär in einen dispersiven  $\sigma^D$  (van-der-Waals-Wechselwirkungen) und nicht-dispersiven Anteil aufgespalten. Letzteres wird dann als polare Wechselwirkung  $\sigma^P$  (permanente Dipole und Wasserstoffbrücken) bezeichnet. Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 * \sqrt{\sigma_s^D * \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P * \sigma_l^P} \quad (16)$$

Um nun die freie Oberflächenenergie zu bestimmen, müssen die Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten mit bekanntem dispersivem und polarem Anteil auf der Substratoberfläche vermessen werden. Durch die Aufspaltung in polare und disperse Anteile können nun auch Wechselwirkungen und daraus resultierende Benetzungseigenschaften besser verstanden werden. Falls Tinte und Substrat ähnliche Zusammensetzungen in ihren jeweiligen Anteilen haben, kommt es zu einem geringeren Kontaktwinkel und somit zu einer besseren Benetzung. Diese Methode wird Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) genannt und ist eine Standardmethode zur Berechnung der freien Oberflächenenergie eines Substrates, mit der Berechnung der Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten.<sup>128-131</sup> Ein Beispiel für diese Methode wird in Abbildung 3.2(b-d) gezeigt. Hier werden der Kontaktwinkel von Wasser ( $\sigma_l = 72.8$  mN/m,  $\sigma^D = 26.4$  mN/m,  $\sigma^P = 46.40$  mN/m), Ethylen Glykol ( $\sigma_l = 47.7$  mN/m,  $\sigma^D = 26.4$  mN/m,  $\sigma^P = 21.3$  mN/m) und Diodomethan ( $\sigma_l = 50.8$  mN/m,  $\sigma^D = 50.8$  mN/m,  $\sigma^P = 0$  mN/m) auf einem hydrophoben Substrat dargestellt. Daraus berechnet sich eine freie Oberflächenenergie von  $23.5 \pm 0.7$  mN/m ( $\sigma^D = 17.1 \pm 0.4$  mN/m,  $\sigma^P = 6.4 \pm 0.3$  mN/m).<sup>128,132,133</sup>

### 3.2.3 Oberflächenspannung - Hängender Tropfen

Die Pendant-Drop-Methode dient zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit. Hierfür wird ein Tropfen hängend an einer Nadel optisch vermessen. Der Tropfen wird durch die Schwerkraft verformt und bildet durch den höhenabhängigen hydrostatischen Druck die typische „Birnenform“. Die Form des Tropfens ergibt sich aus dem Verhältnis der Schwerkraft und der Oberflächenspannung. Durch die

Grenzflächenspannung zwischen innerer und äußerer Phase entsteht ein erhöhter Druck innerhalb des Tropfens. Die Young-Laplace-Gleichung beschreibt hierbei den Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz  $\Delta p$  und den Krümmungsradien der Tropfenoberfläche  $r_1$  und  $r_2$ :

$$\Delta p = \sigma_l * \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (17)$$

Der Grad der Abweichung von der idealen Kugel (ohne die äußere Kraft der Erdanziehung) ergibt sich aus dem Verhältnis des Eigengewichtes des hängenden Tropfens zu seiner Oberflächenspannung. Für dessen Bestimmung muss die Dichte der Tinte ermittelt werden, um über die optische Flächenvermessung auf die Masse schließen zu können. Dabei werden die tatsächlichen Werte der optischen Bilderfassung benötigt, was eine Maßstabbestimmung vor der Messung erfordert. Die Anpassung des Formparameters erfolgt numerisch, wobei die berechnete Tropfenform der tatsächlichen Tropfenform entsprechen sollte. Anschließend kann die Oberflächenspannung aus der Dichtedifferenz und dem Formparameter berechnet werden.

### 3.2.4 Kennzahlen zur Tintencharakterisierung

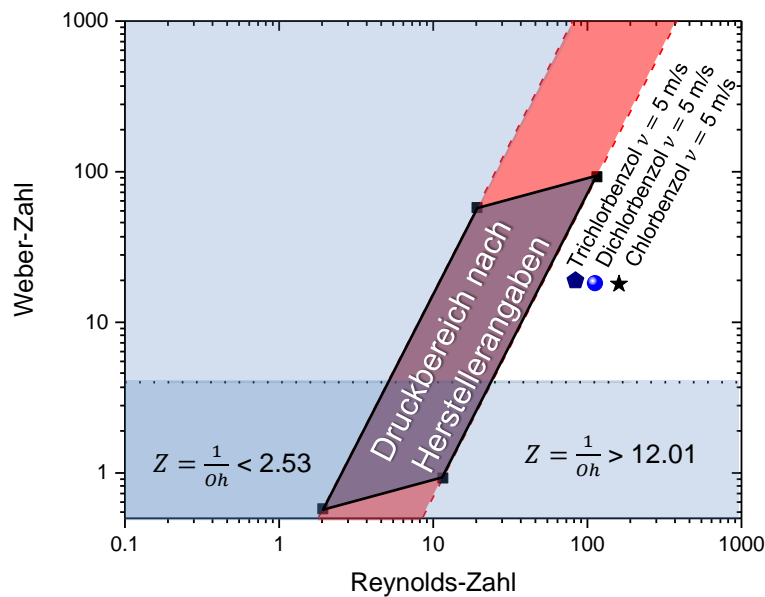
Die Tropfenerzeugung mit dem Tintenstrahl Druck ist ein komplexer Prozess, welcher der Physik und der Fluidmechanik unterliegt. Es gibt mehrere theoretische Ansätze auf Grundlage der viskoelastischen Eigenschaften einer Tinte eine Abschätzung über deren Verdruckbarkeit zu treffen. Diese dimensionslosen Kennzahlen Reynolds ( $Re$ ), Weber ( $We$ ) und Ohnesorge ( $Oh$ ) werden hierfür am häufigsten verwendet:

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta} \quad (18)$$

$$We = \frac{v^2 \rho a}{\gamma} \quad (19)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma\rho a)^{1/2}} \quad (20)$$

Mit  $\rho$  als Dichte,  $\eta$  als dynamische Viskosität,  $\gamma$  als Oberflächenspannung des Fluides,  $v$  als Tropfengeschwindigkeit und  $a$  als Düsendurchmesser des Druckkopfes. Die Ohnesorge-Zahl wird hierbei als Inverse zum Ohnesorge-Wert verwendet  $Z = 1/Oh$ . Die berechneten Weber-Zahlen und Reynolds-Zahlen für den Druckkopf eines Dimatix sind in Abbildung 3.3 aufgezeigt. Dabei wird der rote bzw. dunkelblaue Bereich als Fläche beschrieben, in der problemlose Tropfenerzeugung möglich ist. Zusätzlich wurden die Werte für CB, DCB und TCB berechnet und in die Grafik eingetragen. Diese Lösungsmittel sind nach den experimentellen Laborergebnissen jedoch sehr gut mit dem angegebenen Druckkopf verdruckbar und zeigen, dass diese theoretischen Ansätze nicht herangezogen werden können, um eindeutige Aussagen für die gedruckte organische Elektronik zu treffen. Des Weiteren sollte bei der Tintenzusammensetzung darauf geachtet werden das Lösungsmittel mit einem erhöhten Siedepunkt  $> 150$  °C zu verwenden, um das Eintrocknen der Tinte an der Düsenöffnung zu verhindern. Dies erspart intensive Reinigungszyklen um den Druckkopf wieder einsetzbar zu machen. Darüber hinaus sollten Tinten vor der Verwendung von Partikeln mit einer Größe von  $> 1/100$  der Düsenöffnung entfernt werden, um eine Verstopfung der Düse und der tintenführenden Kanäle innerhalb des Druckkopfes zu verhindern.<sup>134–139</sup>



Eigenschaften von Tinten für einen Dimatix-Druckkopf:  
 Dichte  $\rho \cong 1000 \text{ Kg/m}^3$   
 Tropfengeschwindigkeit  $v = 1 - 10 \text{ m s}^{-1}$   
 Düsendurchmesser  $a = 21 \mu\text{m}$   
 Viskosität  $\eta = 2 - 15 \text{ mPa s}$   
 Oberflächenspannung  $\sigma = 28 - 40 \text{ mN m}^{-1}$

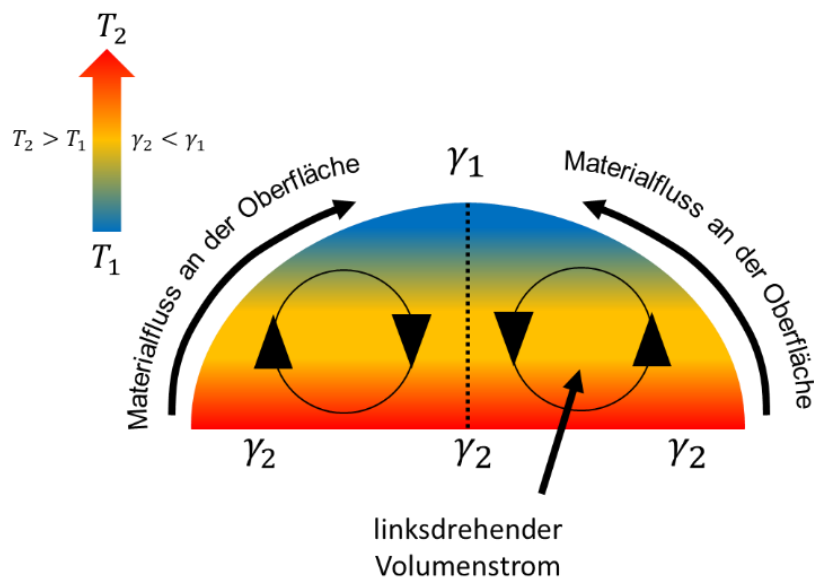
**Abbildung 3.3:** Berechnete Weber-Zahl und Reynolds-Zahl für einen Dimatix-Druckkopf die theoretischen Bereiche für optimale Verdruckbarkeit anzeigt. Zusätzlich sind die Werte für 1,2,4-TCB, DCB und CB eingetragen.<sup>137</sup>

### 3.2.5 Marangoni-Fluss – Coffee-Ring

Der Coffee-Ring wurde in verschiedenen wissenschaftlichen Experimenten mit verschiedensten Flüssigkeiten wie Kolloid-Suspensionen, Polymerlösungen, Quantum-Dots oder Nanopartikeln beobachtet.<sup>140-142</sup> Der Randüberhöhungseffekt der getrockneten Schicht wird in der Literatur als allgegenwärtiges Phänomen beschrieben, welches durch eine ungleichmäßige Verdampfungsrate zwischen dem Tropfenrand und dem Tropfeninneren hervorgerufen wird. Durch die Bestrebung der Flüssigkeit den Kontaktwinkel konstant zu halten, führt eine erhöhte Verdampfungsrate an der Kontaktlinie zu einem Volumenstrom zum Rand hin, welcher eine Anhäufung des gelösten/dispergierten Materials in der Flüssigkeit hervorruft und im getrockneten Film zum Coffee-Ring führt. Eine Möglichkeit diesen Effekt zu umgehen, liegt in der Verwendung des Marangoni-Effekts. Dabei handelt es sich um einen Oberflächenmaterialfluss, hervorgerufen durch einen Gradienten in der Oberflächenspannung innerhalb eines Tropfens. Dabei fließt Material von Bereichen geringer Oberflächenspannung zu Bereichen mit erhöhter Oberflächenspannung. In einem System mit lediglich einem Lösungsmittel, kann bereits eine unterschiedliche Temperaturverteilung, hervorgerufen durch die Verdampfung des Lösungsmittels, innerhalb des Tropfens zu unterschiedlichen Oberflächenspannungen führen, da die Oberflächenspannung nach der Eötvössche-Gleichung (Formel 21) temperaturabhängig ist.<sup>143</sup>

$$\sigma_l * V_m^{\frac{2}{3}} = k * (T_c - T) \quad (21)$$

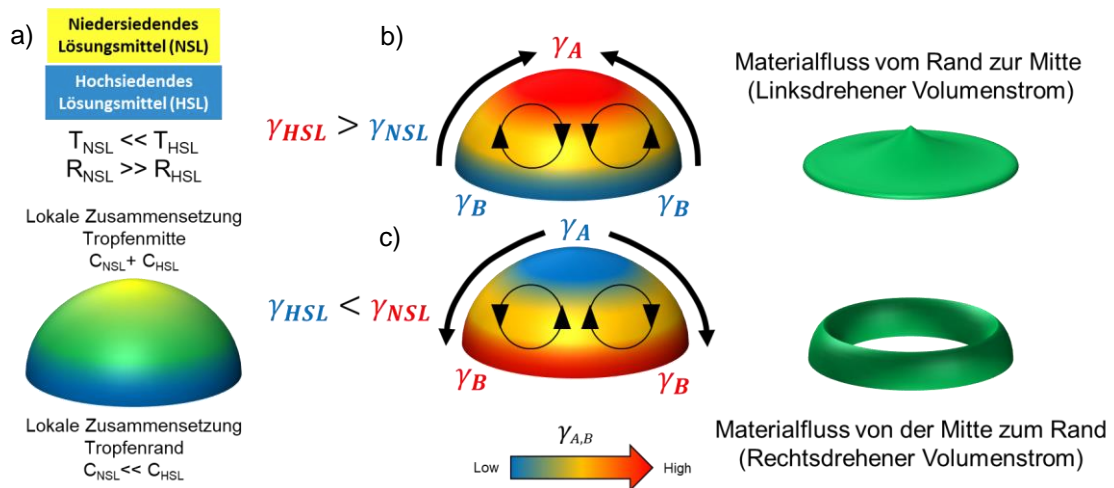
Mit  $\sigma_l$  als Oberflächenspannung,  $V_m$  als molares Volumen,  $k$  als Eötvös-Konstante,  $T_c$  als die kritische Temperatur und  $T$  als die Temperatur der Flüssigkeit. Folglich gilt je höher die Temperatur, desto niedriger die Oberflächenspannung, wie in Abbildung 3.4 schematisch für einen Tropfen für eine fortschreitende Trocknung dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Marangoni-Effekts eines idealen Tropfens, bestehend aus einem Lösungsmittel auf einem Substrat und entsprechendem Kontaktwinkel. Die Temperaturverteilung innerhalb des Tropfens verursacht einen Oberflächenspannungsgradienten, der Lösungsmittel vom Rand in die Mitte transportiert, in einem linksdrehenden Volumenstrom.

Handelt es sich bei der Tinte um ein Lösungsmittelgemisch mit unterschiedlichen Eigenschaften, kann es abhängig von diesen Eigenschaften zu gegenteiligen Trocknungseffekten kommen. Falls es sich bei dem System um eine flüchtige Komponente mit niedrigem Siedepunkt und entsprechend hoher Verdampfungsrate und einer Komponente mit einem im Vergleich dazu erhöhtem Siedepunkt und folglich niedriger Verdampfungsrate handelt, kommt es nach der Applizierung dieses Gemisches auf einer Oberfläche zu verschiedenen Phänomenen. Nach der Ausbildung eines Kontaktwinkels beginnt das Gemisch zu verdampfen, wobei sich eine höhere Verdampfungsrate an der Kontaktlinie als im Tropfeninneren ausbildet. Die hochsiedende Komponente reichert sich am Tropfenrand an und bestimmt nun dort die lokalen Eigenschaften wie Verdampfungsrate und Oberflächenspannung. Haben die zwei Lösungsmittel nun auch unterschiedliche Oberflächenspannungen, kommt es auf Grund der lokalen unterschiedlichen Zusammensetzungen zu Oberflächenspannungsunterschieden, welche einen Marangoni-Fluss hervorrufen. Abbildung 3.5 visualisiert dieses Phänomen. Besitzt nun der Tropfenrand eine höhere Oberflächenspannung als das Tropfeninnere, kommt es zu einem rechtsdrehenden Volumenstrom von der Mitte zum Rand hin, verstärkt somit die Ausbildung einer Randüberhöhung und erzeugt einen stärkeren Coffee-Ring. Besitzt der Tropfenrand jedoch eine geringere Oberflächenspannung als das Tropfeninnere, kommt es zu einem linksdrehenden Volumenstrom der Material vom Rand in die Mitte trägt und dadurch den Coffee-Ring unterdrückt. Letzteres ist besonders häufig für wasserbasierende Tinten der Fall. Da Wasser  $72.8 \text{ mN m}^{-1}$  die höchste Oberflä-

chenspannung aller gängigen Lösungsmittel besitzt und eine niedrige Siedetemperatur mit hohem Dampfdruck aufweist, begünstigt die Zugabe eines hochsiedenden Lösungsmittels eine Verminderung des Coffee-Rings, da dieses per se eine geringe Oberflächenspannung als Wasser besitzt. Als ein Beispiel dient hier Diethylenglykol. Es besitzt ebenfalls zwei OH-Gruppen, hat jedoch lediglich eine Oberflächenspannung von  $44.8 \text{ mN m}^{-1}$  mit einem Siedepunkt von  $245^\circ\text{C}$ . Somit eignet es sich hervorragend für den oben beschriebenen rechtsdrehenden Marangoni-Fluss, welcher oft nur auf diesen Wirkmechanismus reduziert und als Gegenspieler zum Coffee-Ring aufgezählt wird.<sup>140,144–146</sup>



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des Marangoni-Volumenstroms eines idealisierten Zweikomponentenlösungsmittelsystems. (a) Die zwei Lösungsmittel haben unterschiedliche Siedetemperaturen, was während der Trocknung zu einer lokalen Zusammensetzungsänderung führt und für einen Tropfenrand im Vergleich zur Tropfenmitte einen Konzentrationsgradient mit einer geringen Konzentration des niedersiedenden Lösungsmittels am Tropfenrand hervorruft. (b) Besitzt das niedersiedende Lösungsmittel eine niedrigere Oberflächenspannung als das hochsiedende Lösungsmittel, kommt es zu einem linksdrehenden Marangoni-Volumenstrom zur Mitte hin. (c) Besitzt das niedersiedende Lösungsmittel eine höhere Oberflächenspannung als das hochsiedende Lösungsmittel, kommt es zu einem rechtsdrehenden Marangoni-Volumenstrom und es formt sich ein *Coffee-Ring*.

### 3.2.6 Lösungsmittel – HSP

Damit ein Lösungsmittel für die Tintenentwicklung von organischen Halbleitern in Betracht gezogen werden kann, muss dieses in der Lage sein das zu verdruckende Material zu lösen. Diese Eigenschaft hängt fundamental von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials und des Lösungsmittels, jedoch ebenfalls von äußeren Einflüssen wie Temperatur, Druck, chemischer Kontamination oder Umgebung (z.B. pH-Wert) ab. Der Grad der Löslichkeit kann mit der maximalen Löslichkeit angegeben werden und entspricht einer vollständig gesättigten Lösung. D.h. das Lösungsmittel kann kein weiteres Material mehr lösen.

Um eine anfängliche Abschätzung über die Löslichkeit eines Stoffes zu machen, können die Hildebrand-Löslichkeits-Parameter (HLP) dienen. Bei diesem numerischen Ansatz wird die Wurzel aus der Kohäsionsenergiedichte (KED) wie folgt betrachtet:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} = \sqrt{KED} \quad (22)$$

Hierbei repräsentieren  $\delta$  die HLP,  $\Delta H_v$  die Verdampfungsenthalpie,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $V_m$  das Molare Volumen. Bei der KDE handelt es sich um den Energiebetrag die benötigt wird um ein Molekül aus seinem Verband (Flüssigphase) vollständig in die Gasphase zu überführen. Die gleichen molekularen Wechselwirkungen müssen bei einem Lösungsprozess überwunden werden, da das Solut-Molekül vollständig von Solven-Molekülen umgeben werden muss. Die Entropiezunahme, hervorgerufen durch die Wechselwirkung zwischen Solut und Solen, liefert einen Energiegewinn für das Gesamtsystem. Dabei haben Stoffe mit gleichen HLP eine hohe Wahrscheinlichkeit miteinander verstärkt in Wechselwirkung zu treten, was wiederum eine Mischbarkeit, das gegenseitige Lösungsvermögen oder Quellungen vorhersagbar macht. Da das System auf der ausschließlichen Betrachtung von van-der-Waals Wechselwirkungen beruht, versagt das Modell bei polaren Molekülen mit Dipolen oder bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

Eine Erweiterung des HLP-Modells stellt das Hansen-Modell dar. Dabei wird die KED in die drei Wechselwirkungen ( $\delta_D$  disperse,  $\delta_P$  dipolare und  $\delta_H$  Wasserstoffbrücken) aufgeteilt, um die Hansen-Löslichkeits-Parameter (engl. Hansen-Solubility-Parameter, HSP) aufzustellen:

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (23)$$

Durch Näherungen und empirische Anpassungen der oben genannten Wechselwirkungsparameter an den gemessenen experimentellen Löslichkeitswerten für bekannte Materialien, wurde der HSP-Abstand ( $Ra$ ) eingeführt. Dieser ermöglicht es Materialien (Material 1 und Material 2) in Bezug auf ihre gegenseitige Wechselwirkung und der daraus hervorgehenden Löslichkeit ineinander vergleichbar zu machen:

$$Ra = \sqrt{4 * (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (24)$$

Bei dem Vorfaktor 4 handelt es sich um einen experimentellen Korrekturfaktor der benötigt wird, um ein sphärisches Koordinatensystem aufzuspannen. Je kleiner  $Ra$ , desto besser sollte sich die Löslichkeit der Verbindung 1 und Verbindung 2 ineinander ergeben. Eine mögliche Erklärung für diese Korrektur kann in der Natur der einzelnen Wechselwirkungen liegen. Bei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie bei Wasserstoffbrückenbindungen handelt es sich um gerichtete Kräfte, die eine Paarbildung der Lösungsmittelmoleküle benötigen und somit die Entropie des Systems reduzieren. Bei den Dispersen-Wechselwirkungen handelt es sich jedoch um isotrope ungerichtete Wechselwirkungen, die somit einen höheren Beitrag zu den Kohäsionskräften liefern können.

Um die HSP nun für ein unbekanntes Material nutzbar zu machen, müssen diese experimentell bestimmt werden. Dafür wird das Material mit einer Vielzahl von Lösungsmitteln (je mehr desto besser sind die Positionierung und Dimensionierung der HSP-Sphäre) versetzt und das Lösungsvermögen des Lösungsmittels, dessen HSP-Koordinaten bekannt sind, lediglich qualitativ erfasst. Basierend auf diesen Aussagen kann eine Kugel im HSP-Koordinatensystem erzeugt werden, in dessen Inneren sich Lösungsmittel befinden, die das Material erfolgreich gelöst haben und außerhalb Solvens, die das Material nicht gelöst haben. Dabei hängt der Fit der Kugel maßgeblich von den abgrenzenden getesteten Lösungsmitteln ab. Das Zentrum dieser Kugel wird mit den Mittelpunktkoordinaten  $\delta_{d1}$ ,  $\delta_{p1}$ ,  $\delta_{h1}$  und dem Radius  $R$  festgelegt. Basierend auf diesen HSP kann nun die Löslichkeit von Lösungsmitteln innerhalb des HSP-Koordinatensystems für das charakterisierte Materialsystem verwendet werden. Die zugrunde liegenden HSP zahlreicher Lösungsmittel sind literaturbekannt und können somit problemlos für die Tintenentwicklung herangezogen werden. Eine Liste an Werten gängiger und literaturbekannter Lösungsmittel sowie organischer Halbleiter für die gedruckte Elektronik, können im Anhang Tabelle 10.1 eingesehen werden.<sup>147,148</sup>



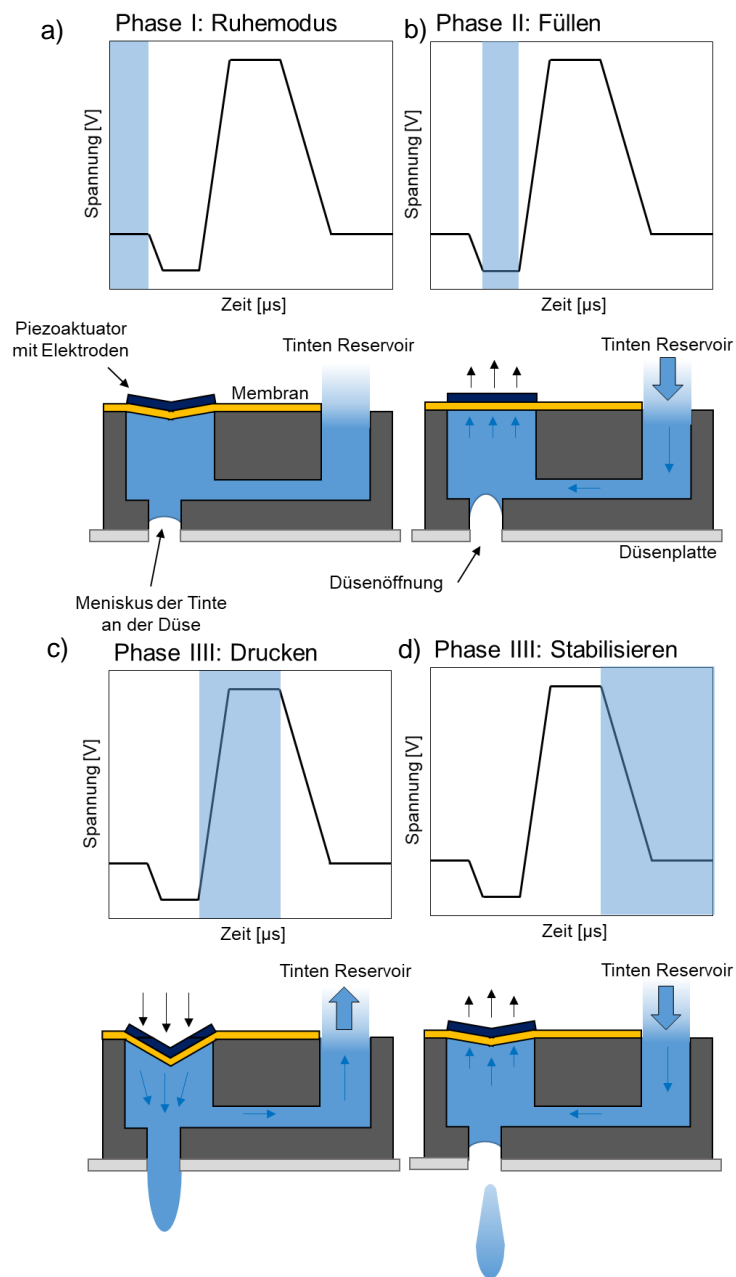
Da es sich hierbei um eine sehr einfache und experimentell geprägte Herangehensweise handelt, müssen die gewonnenen HSP für ein zu lösendes Materialsystem von Fall zu Fall unterschieden werden. Es kommt bei der qualitativen Analyse zu Grenzfällen, wie zum Beispiel Quellungen oder Gelierungen, die subjektiv vom Experimentator abhängen können. Darüber hinaus kommt es am Sphärenrand eines Materials zu einem Grenzfall, an dem keine eindeutige Vorhersage getroffen werden kann. Ebenso kann keine Aussage über Temperaturabhängigkeit oder die maximale Löslichkeit gemacht werden. Besonders Polymere zeigen bei unterschiedlichen Kettenlängen drastische Unterschiede in der maximalen Löslichkeit. Für die flüssigprozessierte organische Elektronik kann dies einen entscheidenden Unterschied machen, da sich die grundlegenden trocknungs- und filmbildenden Eigenschaften durch konzentrationsabhängige Kristallisation oder Agglomeration ändern können.

## 3.3 Grundlagen des Tintenstrahldrucks

Dieses Kapitel widmet sich den Grundlagen des piezobetriebenen Tintenstrahldrucks. Zunächst wird das Funktionsprinzip der Tropfenerzeugung in einem Druckkopf in Kapitel 3.3.1 erläutert. Darüber hinaus wird auf die Entstehung des Druckbildes der computergenerierten Druckmuster für den sequentiellen Druck und die dadurch entstehenden Problematiken und Lösungen durch die geeignete Wahl des Druckmusterdesigns in den Kapiteln 3.3.2 und 3.3.3 eingegangen.

### 3.3.1 Funktionsprinzip

Der Tintenstrahldruck steht im Fokus aktueller wissenschaftlicher Untersuchungen, Herstellung von elektronischen Komponenten, Displays, keramischer Komponenten, Mikroarrays oder biologischem Screening. Die am häufigsten dafür verwendete Tintenstrahltechnologie ist die piezoelektrisch betriebene Drop-on-Demand (DOD)-Methode. Dabei werden einzelne Tropfen mit typischen Außendurchmessern von 1-70  $\mu\text{m}$  mit einem Volumen von 0.7 bis 100 pL mittels Piezoaktuatoren generiert. Die Tropfengeschwindigkeit kann bis zu 1-10  $\text{m s}^{-1}$  betragen die mit Druckfrequenzen von bis zu 200 kHz erzeugt werden.<sup>149,150</sup> Das zugrundeliegende Funktionsprinzip basiert auf der Erzeugung akustischer Druckwellen durch eine mechanische Deformation in einem halbseitig geschlossenen flüssigkeitsgefüllten Kanal und einer Düsenöffnung. An der Düsenöffnung wird die Flüssigkeit lediglich durch ihre Oberflächenspannung und einer optionalen partiellen negativen Druckdifferenz zurückgehalten. Falls die eingetragene kinetische Energie bei der Druckwellenerzeugung diese flüssigkeitszurückhaltenden Effekte an der Düse überwinden kann, kommt es zu einer strahlartigen Austragung der Flüssigkeit. Oberhalb dieser Mindestenergie kommt es in Abhängig der Druckwellenintensität, Düsengeometrie, Kanaldimensionen, Oberflächenspannung und rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit zur Ausbildung eines Tropfens. Um die akustische Schallwelle zu manipulieren, kann die Form des Anregungspulses des piezoelektrischen Aktuators angepasst werden. Dieses Spannungssignal in Volt über die Zeit, meistens im Mikrosekundenbereich, nennt sich Waveform. In dieser Arbeit werden tintenspezifische Waveforms verwendet, die typischerweise dem Ablauf in Abbildung 3.6 folgen.<sup>151</sup>



**Abbildung 3.6:** Schematische Illustration der vier Phasen in einem piezoelektrisch angetriebenen Druckkopf. (a) Der Piezo befindet sich in seinem Anfangszustand. (b) Der Piezo bewegt sich aus der Tintenammer heraus und Tinte fließt vom Tintenreservoir nach. (c) Der Piezo bewegt sich in die Tintenammer und erzeugt eine akustische Welle in der Flüssigkeit, welche die Tinte aus der Düsenöffnung drückt. (d) Der freie Tropfen wird geformt und dessen Ablösung wird durch die Bewegung des Piezo aus der Tintenammer und dem resultierenden Unterdruck unterstützt.

In der ersten Phase befindet sich der Piezoaktuator in einer Ruheposition. Abhängig von der Oberflächenspannung der Tinte bei gegebener Temperatur und dem eingestellten Unterdruck im Druckkopf, bildet sich

ein Meniskus an der Düsenöffnung aus. In Phase II wird die Spannung relativ zur Spannung und zur Ruheposition verringert, welches den Piezoaktuator aus der Tintenammer bewegen lässt. Somit wird ein geringer Unterdruck erzeugt, der Tinte aus dem Tintenreservoir nachfließen lässt. Bei niedriger Oberflächenspannung kann es zu einem Eintrag von Luft durch die Düse kommen, welcher den Druckkopf unbrauchbar machen würde. In Phase III wird der Piezoaktuator in die Tintenammer hineinbewegt. Dabei entscheiden die Amplitude und die Steigung der Waveform über die kinetische Energie der akustischen Welle in der Tintenammer. Trifft nun eine akustische Welle mit ausreichender Energie auf die Düsenöffnung, wird ein Tintenstrahl aus der Düse gedrückt, der in Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften der Tinte mit definierter Geschwindigkeit und Volumen einen Tropfen formt. Über die Amplitude kann die Geschwindigkeit des Tropfens in einem gewissen Bereich manipuliert werden, wobei höhere Amplituden eine höhere Tropfengeschwindigkeit hervorrufen können. Die Länge des Anregungspulses bei gleicher Steigung kann dazu verwendet werden, das Tropfenvolumen zu variieren. Falls die kinetische Energie zu gering gewählt wird, erfolgt keine Tropfenbildung, das Fluid wird lediglich aus der Düse gedrückt und wieder hineingezogen. Ist die kinetische Energie zu groß gewählt, kann der Flüssigkeitsstrahl zerbersten und viele unkontrollierbare Fluidsatelliten treffen auf das Substrat. In Phase IV wird der Piezoaktuator in die Ruhephase gebracht und die Kammer füllt sich wieder mit Tinte aus dem Tintenreservoir.<sup>135,152,153</sup>

### 3.3.2 Drop-on-Demand

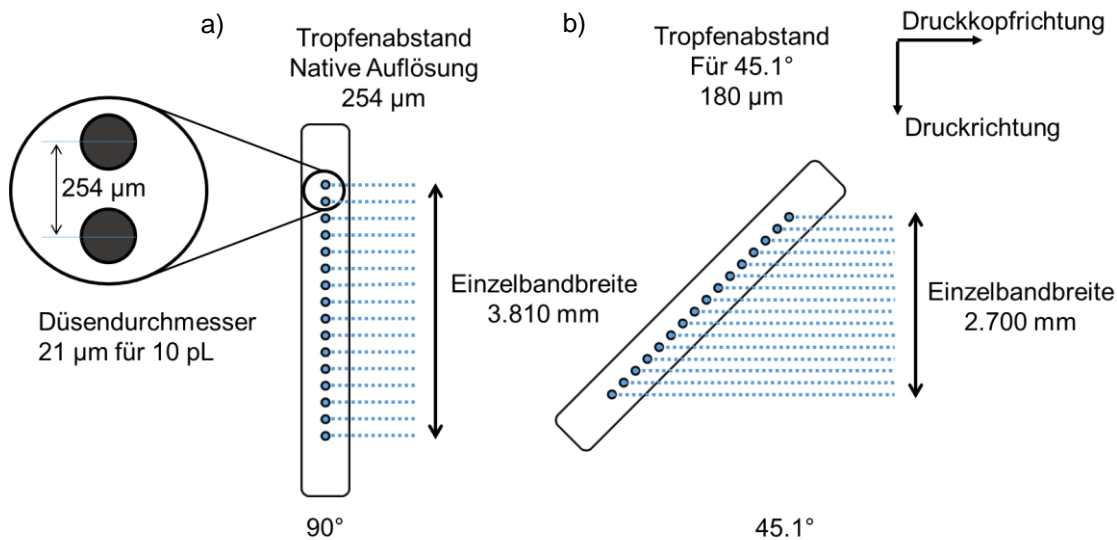
Um ein digital generiertes Muster mit dem Tintenstrahldruck zu applizieren, sind bestimmte Vorüberlegungen zu treffen die besonders von Tinte und dem zu bedruckenden Substrat abhängen. Inhärente Substrat-Tinten-Wechselwirkungen können mit einem Prozess überwunden werden, sind jedoch sehr prozess- und geräteabhängig.



**Abbildung 3.7:** Foto eines DMP-2831 Druckers von Dimatix Fujifilm und eines Druckkopfes mit Tintenreservoir.

Bei einem DOD Tintenstrahldrucker wird das zu druckende Muster durch die Generierung einzelner individueller Tropfen bei der Überfahrt des Druckkopfes über das Substrat an der musterentsprechenden Koordinate generiert. Diese Methode ist kontaktfrei, sprich, das Substrat wird bei diesem Prozess nicht berührt, was die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination der gedruckten Schicht minimiert. Darüber hinaus kann eine mehrlagige Schichtstapelung realisiert werden, bei der mehrere gleiche oder unterschiedliche Materialien übereinander abgeschieden werden können. Der in dieser Arbeit verwendete Labordrucker Dimatix DMP2831 verfügt über ein austauschbares Cartridge-System, mit 16 einzelnen individuell ansteuerbaren Düsen mit einem Durchmesser von 21  $\mu\text{m}$ , welche ein nominelles Tropfenvolumen von 10 pL erzeugen können. Die Auflösung, sprich, der Abstand abgesetzter Tropfen auf dem Substrat, einer gedruckten

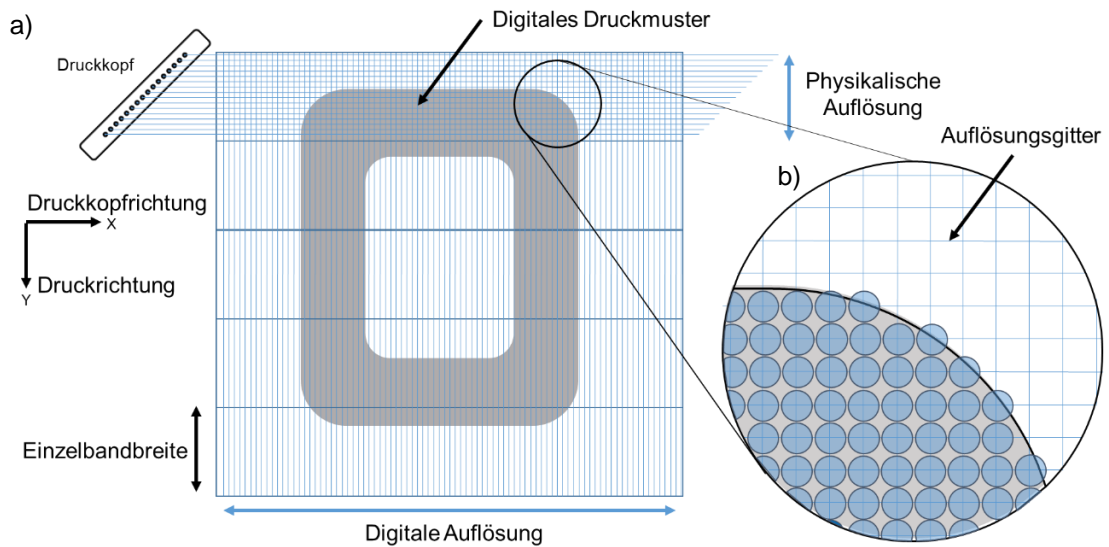
Schicht hängt maßgeblich vom Abstand der Druckkopfdüsen zueinander ab, sowie der computergesteuerten Auflösung in Druckkopfrichtung. Um Auflösungen unterhalb der nativen Auflösung des Druckkopfes zu realisieren, diese entspricht dem festen Abstand der Düsenöffnungsmittelpunkte zueinander, kann der Druckkopf gedreht werden. Dabei wird, abhängig vom Winkel, ein neuer Düsenabstand in Bezug auf die Druckkopfrichtung eingestellt und der Tropfenabstand auf dem zu bedruckenden Substrat in Druckrichtung verringert. Zur weiteren Veranschaulichung ist das Prinzip in Abbildung 3.8 für eine native Auflösung mit einem Tropfenabstand von  $254\ \mu\text{m}$  und einer Auflösung mit dem Winkel  $45.1^\circ$ , welcher einem Tropfenabstand von  $180\ \mu\text{m}$  entspricht, dargestellt.



**Abbildung 3.8:** (a) Schematische Darstellung eines Druckkopfes mit 16 Düsen und einer nativen Auflösung von  $254\ \mu\text{m}$ . (b) Änderung der Auflösung auf  $180\ \mu\text{m}$  Tropfenabstand durch Änderung des Druckkopfwinkels.

Bei den beiden ausgewählten Auflösungsbeispielen bedeutet das, dass mit einer Substratüberfahrt eine maximale Einzelbandbreite von  $3.810\ \text{mm}$  bzw.  $2.700\ \text{mm}$ , bei maximaler Düsenanzahl von 16, bedruckt werden kann. Konventionelle Desktop-Drucker, oder der hier eingesetzte Labordrucker, arbeiten nach dem Prinzip des sequentiellen Musterdrucks um große Flächen zu bedrucken, die über die Einzelbandbreite hinausgehen. Dies bedeutet, dass der Druckkopf das Substrat mehrfach überfährt und dieses dabei in Druckrichtung weiter geführt wird. Abbildung 3.9 stellt schematisch solch einen Prozess dar.<sup>154</sup>

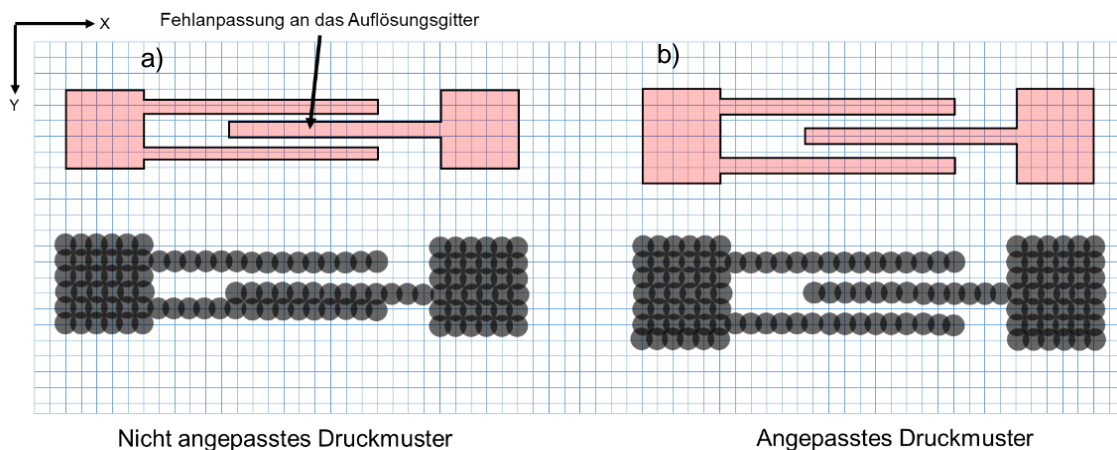
Bei der Konvertierung eines Druckmusters wandelt die Software das zu verdruckende Bild in ein entsprechendes Druckmuster um. Dabei legt die zuvor definierte Auflösung in Druckkopf- und Druckrichtung ein Auflösungsgitter fest. Auf Grundlage dieses Rasters wird beim Überfahren der korrespondierenden Substratkoordinaten ein Impuls an den Druckkopf gegeben. Dies ermöglicht eine hohe Auflösung und eine möglichst treue Abbildung des originalen Bildes. Gleichzeitig steigt mit der Auflösung auch das applizierte Tintenvolumen, welches in eine höhere Nassfilmdicke resultiert. Dadurch ist mittels der Druckauflösungsvariation auch die Schichtdicke in einem gewissen Rahmen skalierbar.



**Abbildung 3.9:** (a) Schematische Darstellung der Konvertierung eines digitalen Druckmusters in ein (b) rasteraufgelöstes Druckbild mit sequenziellem Druck von Einzelbändern.

### 3.3.3 Druckmusterdesign

Für die gedruckte Elektronik ist eine hundertprozentige Druckausbeute notwendig. Im Gegensatz zum graphischen Druck, der lediglich auf die Genauigkeit unserer Augen limitiert ist, gilt ein Druckfehler in der gedruckten Elektronik als möglicher Totalausfall, da die angestrebte Funktionalität der Schicht nicht gewährleistet werden kann. Durch die Wahl geeigneter Druckvorlagen und Designs, können solche Fehler minimiert werden. Ursachen für fehlerhafte gedruckte Schichten oder Linien sind häufig stark vom Prozess und der Druckrichtung abhängig. Bereits die richtige Bemaßung eines Musters kann Fehler schon reduzieren. Die Bemaßungen sollten immer im Hinblick auf die angestrebte Auflösung durchgeführt werden. Bei der Konvertierung eines Druckmusters wird immer das Auflösungsgitter als kleinster möglicher Tropfenabstand genommen. Bemaßungen, die außerhalb dieses Auflösungsgitters liegen, werden entweder bei der Konvertierung nicht gedruckt oder abhängig von der verwendeten Software auf einen Punkt im Auflösungsgitter gerundet. In beiden Fällen unterscheidet sich das tatsächliche Druckergebnis. Abbildung 3.10 zeigt schematisch den Fall eines unangepassten und eines angepassten Druckmusters an das Auflösungsgitter.



**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung einer Konvertierung eines digitalen Druckmusters in ein Druckbild für (a) ein nichtangepasstes Druckdesign und (b) ein angepasstes Druckdesign an das zugrundeliegende Druckraster.

Durch das Funktionsprinzip des sequentiellen Drucks, sind zusätzliche Faktoren bei der Erstellung eines Druckmusters zu beachten. Strukturen, die innerhalb eines Einzelbandes liegen, werden folglich auch in einem Durchlauf gedruckt. Beim Druck weiterer Folgebänder muss nun die zuvor applizierte Tinte mit den neu gedruckten Strukturen zusammenfließen, um eine größere Gesamtstruktur zu erzielen. Tinte, die im ersten Durchlauf schon auf dem Substrat verweilt, fängt direkt nach der Applizierung an mit dem Substrat und seiner Umwelt zu interagieren. Folglich kommt es zur Lösungsmittelverdampfung, sprich, Trocknung und Ausbildung einer Schicht, mit eventueller Spreitung oder Entnetzung, abhängig von der jeweiligen Tintenzusammensetzung. Gerade bei Strukturen mit sehr geringen Bemaßungen, wie z.B. einer Linie aus einzelnen Tropfen, spielt bei der Trocknung selbst bei hochsiedenden Tintenkombinationen das vergrößerte Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche eine entscheidende Rolle. Daher ist es für die Qualität des Druckergebnisses erstrebenswert, filigrane Strukturen in einem Druckkopfdurchgang, sprich, in einem Einzelband-Druck, zusammenzufassen.

### 3.3.4 Prozessparameter

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Druckgeschwindigkeit, der auf die Qualität der gedruckten Schicht Einfluss nimmt. Die Wechselwirkung zwischen trocknender und frisch applizierter Tinte, kann für die Eigenschaften ausschlaggebend sein. Es kommt zu wandernden Trocknungsfronten, die unter Umständen einen unerwünschten Materialfluss oder auch trocknungsbedingte Kristallisationsprozesse hervorrufen können. Dabei wird bei dem hier eingesetzten Labordrucker von Dimatix die Druckgeschwindigkeit nicht direkt gesteuert. Die Geschwindigkeit ergibt sich aus der Druckauflösung und der maximalen Tropfenfrequenz, wobei das Maximum der eingesetzten Druckerkomponenten bei  $350\text{mm s}^{-1}$  liegt. Die Geschwindigkeit ergibt sich, wie folgt, aus dem Auflösungs-gitter (engl. *drop spacing*,  $DS$  als Tropfenabstand) und der maximalen Tropfenfrequenz  $f_{max}$ :

$$v = DS * f_{max}$$

25

Ein weiterer Prozessparameter, um die Trocknung einer Schicht zu beeinflussen, ist die Substrattemperatur. Dabei gilt für erhöhte Temperaturen eine höhere Verdampfungsrate der eingesetzten Tinten, gleichzeitig wird auch die Oberflächenspannung der Tinte nach der Eötvösschen-Gleichung erniedrigt. Da die meisten aromatischen Lösungsmittel einen niedrigen Siedepunkt besitzen, ist eine Substratbeheizung häufig mit einer starken Randüberhöhung verknüpft.

# 4 Materialien und Charakterisierung

## 4.1 Verwendete Materialien und Herstellung

**Substrat** Die Oberfläche des Substrates für gedruckte Schichten in der organischen Elektronik ist von fundamentalem Bedeutung da dessen Eigenschaften das Druckergebnis festlegt und als Träger des Nassfilms und dessen getrocknete Schicht dient. Als Standardsubstrat wird in dieser Arbeit das Borofloat33 Glas der Firma Schott verwendet. Es weist hervorragende thermische Widerstandsfähigkeit, optische Transparenz, mechanische Stabilität und hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien auf. Eine Reinigungsroutine der Substrate im Ultraschallbad in Aceton und Iso-Propanol mit anschließender Sauerstoffplasmabehandlung (5 min, *Diener Tetra 30*) sorgt für eine konstante und homogene Oberflächenenergie.

**Elektroden** Zur elektrischen Charakterisierung von organischen Schichten werden Elektroden benötigt, die den Strom von den jeweiligen Anschlüssen zum organische Bauteil führen können. Bevorzugt werden hierfür luftstabile Materialien wie Silber, Gold oder Metalloxide, z.B. indiumdotiertes Zinn-Oxid (ITO, *Kintec*), verwendet. Diese Elektrodenmaterialien unterscheiden sich in ihrer Leitfähigkeit und Austrittsarbeit. ITO findet besonders in opto-elektronischen Bauteilen Anwendung, da es sich um ein transparentes Elektrodenmaterial handelt. Die Strukturierung der reinen Metallelektroden erfolgte entweder mittels einer Schattenmaske durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum ( $\sim 10^{-7}$  mbar) und sehr reproduzierbaren Schichtdicken von 30 nm bis 100 nm, oder durch einen lithografischen Lift-Off-Prozess einer Chrom-Gold-Schicht, mit jeweils 2 nm und 30 nm, die zuvor im Hochvakuum via Elektronenstrahlabscheidung aufgebracht wurden.

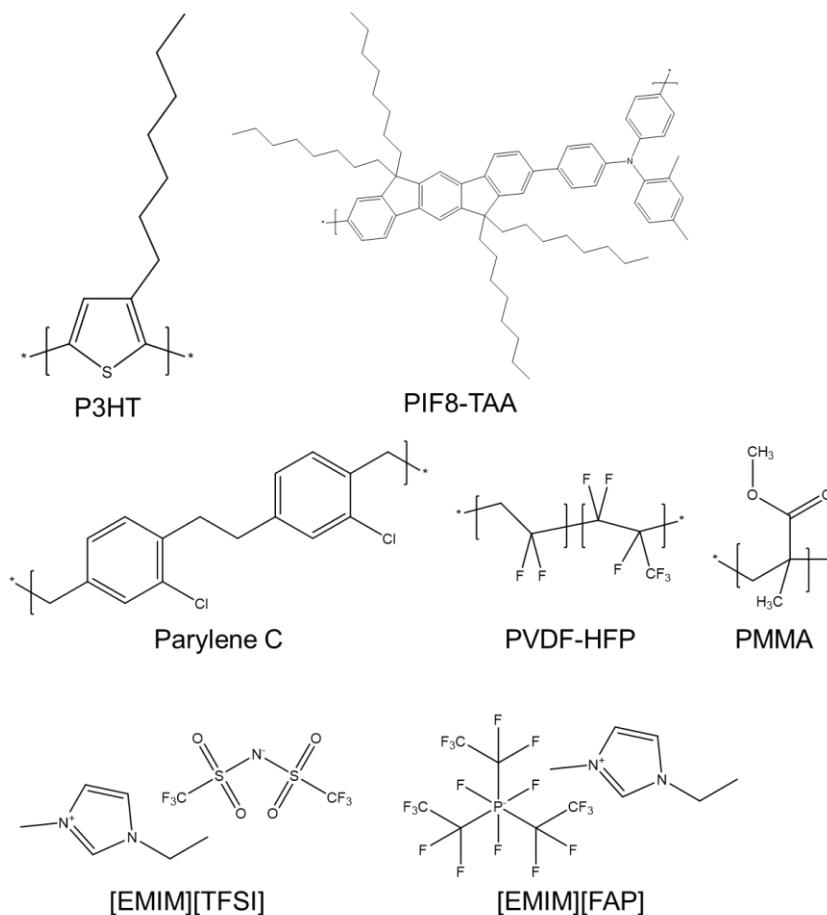
**Dielektrikum** Als Dielektrikum wurden in dieser Arbeit Parylene C bei der Herstellung von OFET-Bauteilen verwendet. Die Aufbringung der Isolatorschicht erfolgt im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) durch eine chemische Gasphasenabscheidung. Dabei wird das Dimer in einem Ofen sublimiert, das Monomer in der Gasphase bei über 600 °C in eine reaktive Spezies überführt, welches dann an der Substratoberfläche polymerisiert. Durch die Einwaage des Monomers kann die Schichtdicke des Parylenes eingestellt werden. Durch die Gasphasenabscheidung entsteht eine homogene Isolatorschicht, unabhängig von der Oberflächentopografie. Ein weiteres Dielektrikum in dieser Arbeit ist das ionische Gel, bestehend aus 1-Ethylmethylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat ([EMIM][FAP]) oder 1-Ethylmethylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([EMIM][TFSI]) und Poly(venyliden-fluorid-co-hexafluoropropylen) (PVDF-HFP) als Polymermatrix. Die Lösungen aus ionischer Flüssigkeit und Polymermatrix in Aceton wurden im Verhältnis 1:4:14 angesetzt und via Tropfenabguss auf dem Halbleiter abgeschieden. Anschließend wurden die Bauteile bei 100 °C für 12 h in einer Stickstoff-Glovebox ausgeheizt. Diese bieten im Vergleich zu konventionellen Dielektrika eine hohe Kapazität durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, die mehrere Dutzend  $\mu F$  erreicht und einen Betrieb der OFETs bei Gate-Spannungen unter 2 V ermöglichen. Durch die Ausbildung dieser elektrischen Doppelschicht direkt an der organischen Halbleitergrenzfläche, sind die Schichtdicke und das Design des Dielektrikums vernachlässigbar für die Halbleiterdotierung. Dies ermöglicht es selbst sehr raue Halbleiteroberflächen zu gaten, beispielsweise mit einer seitlichen Gate-Elektrode, die mit dem Ionogel in elektrischen Kontakt ist und Ionen, die in einem angelegten elektrischen Feld wandern können.<sup>87,155</sup>

**Polymere** Als Standardmaterial für organisch halbleitende Polymere hat sich das Thiophen-Derivat Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT, Rieke Metals,  $M_w$  69 K, Regio-Regularität 96 %, HOMO 5 eV, LUMO



3 eV) durchgesetzt, siehe Abbildung 4.1. Es ist in der Literatur ausgiebig für OFETs, Solarzellen, Photosensoren, Blocksicht etc. beschrieben worden, darüber hinaus sind sowohl seine morphologischen Eigenschaften, als auch seine Prozessierungsmöglichkeiten intensiv untersucht worden. Es ist daher ein ideales Material für die Verwendung in tintenstrahlgedruckten Schichten. Seine optoelektronischen Eigenschaften sind stark an nanoskopische Morphologie der applizierten Schicht gekoppelt. Auf Grund seines semikristallinen Charakters werden die optische Absorption, sowie die elektrischen Eigenschaften von der Orientierung der Polymerkette und der Polymerketten zueinander, dementsprechend auch von Größe und Anzahl entstehender isotrop ausgerichteter Korngrenzen, beeinflusst. Ein weiteres literaturbekanntes halbleitendes Polymer ist Poly[[2,4-dimethylphenylimino]-1,4-phenylene(6,12-dihydro-6,6,12,12-tetraoctylindeno[1,2-b]fluorene-2,8-diyl)-1,4-phenylene] (PIF8-TAA, Merck, 170 k, HOMO 5.5 eV), welches im Gegensatz zu P3HT als ein vollständig amorphes Material gilt.<sup>156</sup> Auf Grund seiner methylsubstituierter Phenylamine in der Seitenkette wird eine co-planare Anordnung verhindert. Dieser Rotationsfreiheitsgrad verhindert intermolekulare  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen ausgedehnten konjugierten aromatischen Systemen und verantwortet seine amorphe Struktur, welche jedoch auch zu einer geringen elektrischen Mobilität von Ladungsträgern führt. Obwohl es sich bei beiden Polymeren um organische Verbindungen handelt, zeigen sie jedoch eine stark eingeschränkte Löslichkeit, begrenzt auf aromatische Lösungsmittel, besonders auf chlorierte Aromaten und deren Derivate. Bei Konzentration über 60 g/L sind die Lösungen meist instabil und gelieren über die Zeit bei Raumtemperatur. Falls nicht anders angegeben, werden in dieser Arbeit die Halbleitertinten in CB (*Sigma Aldrich*) als Referenzlösungsmittel, sowie in verschiedenen Gemischen aus CB und 1,3,5-TCB (*VWR Chemiclax*) eine Konzentration von 20 g/L aufweisen.

Des Weiteren wurde Polymethylmethacrylat (PMMA, Sigma Aldrich,  $M_w$  15 k) als Polymer für die Tintenentwicklung verwendet. Es zeigt eine hervorragende Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und findet in dieser Arbeit als Tinte mit einer Konzentration von 150 g/L in CB, *o*-DCB (*Sigma Aldrich*), 1,2,4-TCB (*Sigma Aldrich*) und jeweils Mischungen davon Verwendung. Alle Tinten wurden bis zum vollständigen Auflösen der Polymere bei 50 °C in einer Glovebox, unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff, angesetzt und vor dem Gebrauch mit einem PTFE Filter und einer Maschenweite von 0.45  $\mu\text{m}$  gefiltert.



**Abbildung 4.1:** Chemische Strukturformel der in dieser Arbeit verwendeten organischen Moleküle und Polymere.

## 4.2 Methoden der Schichtcharakterisierung

### 4.2.1 Optische Mikroskopie

Optische Mikroskopieaufnahmen wurden mit dem *Nikon Eclipse 80i* durchgeführt. Es verfügt über eine 5.0-Megapixel Digitalkamera im optischen Strahlengang und ermöglicht, mit der nikoneigenen Software (Basic Research) Bilder mit Abstandsmessungen aufzunehmen. Darüber hinaus verfügt es noch über Farbfilter für Fluoreszenzaufnahmen, einen Hellfeld-Modus und Filter für gekreuzte Polarisationsaufnahmen. Letztere sind für diese Arbeit besonders wichtig. Dabei wird im Auflichtmikroskop die Strahlungsquelle mit einem Polarisationsfilter linear polarisiert und ein weiterer Polarisationsfilter befindet sich um  $90^\circ$  verdreht im Strahlengang der Kamera, der sogenannte Analysator. Isotrope Materialien erscheinen bei dieser Einstellung schwarz, Proben mit optischen anisotropen Eigenschaften können die Polarisierung des Lichtstrahls ändern.

Eine Möglichkeit für anisotrope Eigenschaften sind Schwingungsebenen organischer Kristalle. Ist die Kristallisationsebene nicht parallel mit dem einfallenden linear polarisierten Lichtstrahl, kommt es zur Doppelbrechung in der Kristallebene und der Strahl wird in zwei Teile aufgespalten, deren Polarisationssebenen senkrecht aufeinander stehen. Auf Grund seiner geänderten Schwingungsebene kann nun ein Teil des Lichtes den Analysator passieren, die höchste Intensität wird bei einer Rotation um  $45^\circ$  erreicht. Daher eignet sich diese Messmethode zur Untersuchung gedruckter Schichten auf ihre optischen Eigenschaften und zur qualitativen Identifikation kristalliner Bereiche organischer Halbleiter.

### 4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem *Zeiss AURIGA<sup>TM</sup>* mit einem *CorssBeam*® gemacht. Das bildgebende Funktionsprinzip beruht auf einem monochromatischen Elektronenstrahl zur rasternden Abbildung einer Oberfläche. Die Elektronen werden dabei bei einer typischen Spannung von 1 bis 30 kV auf die Probe beschleunigt. Durch die geringere Wellenlänge der Elektronen kann, im Vergleich zum optischen Lichtmikroskop, eine höhere Auflösung erzielt werden. Die Elektronenhüllen der obersten Atomschichten der zu untersuchenden Probe und die beschleunigten Elektronen wechselwirken miteinander und es kommt zur Elektronenrückstreuung, Herauslösung von Sekundärelektronen (Elektronen der Oberflächenatome) und zu charakteristischer Röntgenstrahlung. Mit Hilfe der Detektion von Sekundärelektronen an einem bestimmten Rasterpunkt, lässt sich die Oberfläche einer Probe abbilden. Durch die elementspezifischen Wechselwirkungen zwischen Elektron und Atom kann ein zusätzlicher Materialkontrast gewonnen werden. Dabei weisen Elemente mit hoher Ordnungszahl eine höhere Wechselwirkung auf und erscheinen in der Bildgebung heller, da mehr Elektronen detektiert werden. Darüber hinaus verfügt dieses REM auch über eine Gallium-Ionenquelle, welche zu einem Strahl fokussiert werden kann. Auf Grund der kinetischen Energie der Gallium-Ionen können gezielt Oberflächenatome rausgelöst und somit eine Materialabtragung ermöglicht werden. Dadurch können Querschnittsaufnahmen einer Probe realisiert werden. Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner, dem Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig, Prof. Wolfgang Kowalski und Dr. Christian Müller, vermessen und ausgewertet.

### 4.2.3 Rasterkraftmikroskopie

In dieser Arbeit wurde das Rasterkraftmikroskop der Firma *Bruker Dimension Icon* im sogenannten *tapping mode* verwendet. Dieser dient zur bildgebenden Charakterisierung von Oberflächentopografien im Nanometerbereich. Hierfür wird eine Messspitze über die zu untersuchende Oberfläche in x- und y-Richtung mit piezobetriebenen Aktuatoren gerastert. Der Ausschlag und die Verbiegung der Messspitze in z-Richtung beim Überfahren der Probe, werden mittels Laser-Detektion erfasst. Der verwendete *tapping mode* regt einen Federbalken (engl. *cantilever*) bei einer festen Frequenz, nahe der Eigenschwingfrequenz des Balkens, an. Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Messspitze führen zu einer Verschiebung der Eigenschwingfrequenz. Dies hat zur Folge, dass die Schwingungsamplitude und Phase der Anregungsfrequenz nachgelegt werden müssen, um die zuvor eingestellte Frequenz konstant zu halten. Somit kann das Regelsignal als Maß für die Wechselwirkung zwischen Probe und Messspitze verwendet werden. Die Wechselwirkung der Messspitze ist nahezu linear abhängig vom Abstand der Probe und dient dadurch zur indirekten Bestimmung der Oberflächentopografie.

### 4.2.4 Taktile Profilometrie

Um Schichtdicken und Rauheit in dieser Arbeit zu bestimmen, wurde das Profilometer *DEKTAK150* der Firma *Veeco*<sup>3</sup> verwendet. Dabei wird eine Diamantnadel mit einem Spitzendurchmesser von ca. 12.5  $\mu\text{m}$ , einer vorgegebenen Kraft und Geschwindigkeit linear in direktem Kontakt über die Substratoberfläche geführt. Die Auslenkung der Nadelspitze in z-Richtung wird dabei als Höhenprofil entlang der gemessenen Linie aufgezeichnet. Um die absolute Schichtdicke zu bestimmen kann ein Kratzer oder eine Kante der zu untersuchenden Schicht dazu dienen, das Nullniveau auf der Substratoberfläche zu bestimmen. Die maximale Auflösung in z-Richtung liegt bei ca. < 15 nm.

### 4.2.5 UV-Vis-Absorptionsmessung

Bei der Bestrahlung einer Halbleiterdünnschicht kommt es zur Absorption von Photonen. Liegen diese im sichtbaren Bereich, erscheint die Schicht für das menschliche Auge farbig. Die optische Bandlücke vieler organischer Halbleiter liegt mit 1 bis 3.6 eV im sichtbaren bzw. ultravioletten Bereich. Die wellenlängen aufgelöste spektrale Absorption gibt Informationen über die optische Bandlücke und somit über seine elektronische Struktur oder Morphologie. Das in dieser Arbeit verwendete UV-Vis (engl. *Visual*) Absorptionsspektrometer der Firma *Avantes*, besteht aus einer Deuterium-Halogen-Lampe (*AvaLight-DH-S-BAL*) und einem Spektrometer (*AvaSpex-ULS3648*). Die zu untersuchende Probe wird in Transmission vermessen, dabei wird sie zwischen zwei Glasfasern positioniert. Mit diesem Aufbau ist ein Spektralbereich von 200 bis 1100 nm zugänglich. Darüber hinaus können auch polarisationsabhängige Absorptionsmessungen durchgeführt werden, indem ein Linearpolarisator (Thorlabs) in den Strahlengang zwischen Lichtquelle und Probe eingebaut wird und Informationen über optische Anisotropie der Dünnschicht liefert, wie z.B. makroskopische Kristallanordnungen.

### 4.2.6 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der charakteristischen Schwingung von Molekülen. Raman-Banden tauchen nur auf, wenn das zu untersuchende Material eine Polarisierbarkeit bei molekularer Anregung zeigt. Trifft ein Laserstrahl auf ein Molekül, wird es zu einer Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Teil des Laserstrahls und der Elektronenwolke des Moleküls kommen, vorausgesetzt die Photonenenergie ist zu gering, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband anzuheben. Der Großteil der Photonen wird dabei ohne eine Wechselwirkung transmittiert, ein Bruchteil (Faktor  $10^{-4}$ ) wird gestreut. Die Mehrheit ist elastische Streuung (Rayleigh) mit der gleichen Energie wie die Anregungswellenlänge, hier des Laserstrahls. Ein kleiner Teil wird inelastisch gestreut (Faktor  $10^{-8}$ ), was zur Stokes- und Anti-Stokes-Streuung führt. Dabei ist entscheidend, ob das Molekül sich in seinem Grundschwingungszustand oder einem angeregten Schwingungszustand befindet. Wird das Molekül vom Grundzustand angeregt und fällt in einen energetisch höheren Schwingungszustand zurück, findet eine Rotverschiebung (Energieabnahme, Stokes-Streuung) statt. Wird das Molekül von einem höheren Schwingungszustand angeregt und fällt in seinen Grundzustand zurück, findet eine Blauverschiebung (Energiezunahme, Anti-Stokes-Streuung) statt. Die Mikroskop-Raman-Spektroskopie ermöglicht durch ihre hohe Ortsauflösung als zerstörungsfreie Messmethode, ohne zusätzliche Probenaufbereitung, eine einfache Charakterisierung organischer Halbleiter. Durch polarisationsabhängige Messungen können lokale molekulare Ausrichtungen von polykristallinen Dünnschichten analysiert werden.

In dieser Arbeit wurde das Raman-Mikroskop *Renishaw inVia Reflex Confocal Raman Microscope* mit einem x50 (NA 0.85) Objektiv und einem Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm für P3HT und PIF8-TAA verwendet. Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, Prof. Jana Zaumseil und Kevin Synnatschke, vermessen und ausgewertet. Die organischen Halbleiterschichten wurden mit zirkular polarisiertem Licht, sowie parallel und senkrecht zur Druckrichtung bestrahlt. Dabei diente ein motorbetriebener Probenstisch zum Vermessen von Raman-Spektren an einzelnen Rasterpunkten, um damit die örtliche Anisotropie der Schicht zu bestimmen.

### 4.2.7 Infrarot-Spektroskopie

Bei der Infrarot-Spektroskopie handelt es sich um eine molekülschwingungsbasierende Messmethode. Photonen aus dem nahen Infrarotbereich können Molekülschwingungen durch Absorption anregen. Im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie können nur Materialien untersucht werden, deren Dipolmoment sich bei der Anregung ändert (Polarisierbarkeit bei Raman). Trifft nun ein Spektrum an IR-Strahlung auf ein Molekül, wird ein Teil der Strahlung absorbiert und abgeschwächt. Dabei entspricht die Energie des IR-Spektrums, das absorbiert wird, einer im Molekül angeregten Schwingung. Diese Schwingungen sind für die Seitenkette oder Atomschwingungen sehr charakteristisch und werden als molekularer Fingerabdruck bezeichnet. In der Transmissionsmessung wird die IR-Strahlung nach dem Passieren der Probe detektiert und das IR-Spektrum erzeugt. In der Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR) werden die Anregungsspektren mit einem Interferometer erzeugt und anschließend mittels einer Fourier-Transformation in das eigentliche Absorptionsspektrum überführt. Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner des Kirchhoff-Instituts für Physik der Universität Heidelberg, Prof. Annemarie Pucci und Dr. Sebastian Beck, vermessen und ausgewertet.

Die IR-Spektren wurden in dieser Arbeit anhand eines *Vertex 80v* FTIR-Spektrometers von *Bruker* mit einem Wellenlängenbereich von 2.5  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  aufgenommen, was 200  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 4000  $\text{cm}^{-1}$  entspricht. Die Anregungsquelle beinhaltet ein Michelson-Interferometer, zur Erzeugung der erforderlichen Interferenz über einen Strahlteiler und einen bewegbaren Spiegel den nötigen Gangunterschied für den reflektierten und transmittierten Strahl generiert. Der Messbereich auf der Probe liegt dabei im Bereich von Millimetern wodurch man keine orts aufgelösten Informationen erhält.

Für orts aufgelöste Messungen wurde in dieser Arbeit ein Infrarotmikroskop (*Bruker Hyperion 1000*), gekoppelt an ein Infrarotspektrometer (*Bruker Tensor 27*), mit einer Spotgröße von 40  $\mu\text{m}$  verwendet.

### 4.2.8 Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)

Bei GIWAXS handelt es sich um eine strukturaufklärende Messmethode, wobei der streifende Röntgenstrahl (Winkel zwischen 1 ° und 45 °) an Kristallisationsebenen in der Probe gestreut werden kann und auf einem Detektor gemessen wird. Es können Auflösungen von 0.6 bis 6 nm erreicht werden. Diese liegen in der Größenordnung von Molekül-Molekül Wechselwirkung und liefern dadurch detaillierte Informationen über die Morphologie und Orientierung in der Halbleiterschicht. Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner des Organisch Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, Dr. Tomasz Marszalek und Prof. Wojciech Pisula, vermessen und ausgewertet.

Aufnahmen in dieser Arbeit entstanden am DELTA Synchrotron an der Beamline BL09 mit einer Photonenenergie von 10 keV. Der Strahldurchmesser betrug 1.0 mm \* 0.2 mm. Der Röntgenstrahl verlief dabei parallel und senkrecht zur Druckrichtung der applizierten Halbleiterfasern.

### 4.2.9 Photolumineszenz-Spektroskopie

Bei der erfolgreichen Absorption eines Photons durch einen organischen Halbleiter wird dieser von seinem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Dabei wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angehoben und es wird ein Exziton ausgebildet. Diese Exzitonen können im Allgemeinen strahlend oder nicht-strahlend rekombinieren. Kommt es zu einer strahlenden Rekombination des Exzitons, wird ein materialspezifisches Emissionsspektrum freigesetzt, das Aufschluss über die elektronische Struktur des Materials gibt. Dieses Emissionsspektrum ist gegenüber seinem Absorptionsspektrum auf Grund des Franck-Condon-Prinzips rotverschoben und liefert Informationen über die optische Bandlücke des Halbleiters. Die Photolumineszenzaufnahmen wurden mit Philipp Brenner vom Lichttechnischen Institut, des Karlsruher Institut für Technologie, durchgeführt.

## 4.3 Elektrische Charakterisierung

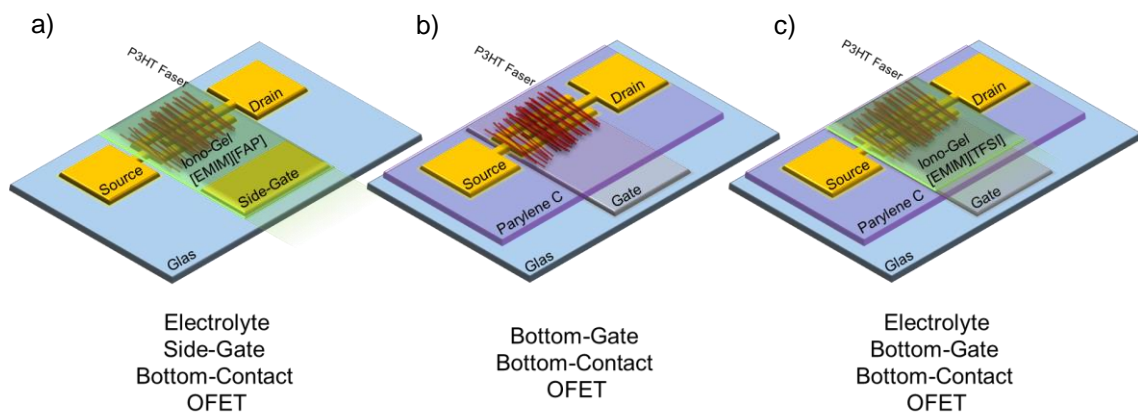
### 4.3.1 Organischer Feldeffekttransistor

Für die Strom-Spannungs-Kennlinien, welche in dieser Arbeit gezeigt werden, wurde ein *Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer* verwendet. Die Dielektrizitätskonstante der Paryleneschicht wurde mit einem *Solarton ModuLab XM MTS S* Impedanzanalysator bei 500 Hz von -8 bis 8 V bestimmt. Alle Messungen erfolgten unter Ausschluss von Sauerstoff in einer stickstoffgefüllten Glovebox. Eine Übersicht für die verschiedenen OFET-Geometrien ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Proben wurden mit unserem Kooperationspartner des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, Prof. Jana Zaumseil und Martin Held, vermessen und ausgewertet.

**Electrolyte-Bottom-Gated OFET** Die *Bottom-Contact Electrolyte-Bottom-Gated* Transistoren (bEG-OFETs) wurden auf einem Glassubstrat (Borofloat33, Schott) durch thermisches Verdampfen einer 70 nm dicken Silber-Elektrode mit einer Schattenmaske und anschließender Auftragung einer 500 nm Schicht Parylene C als Dielektrikum hergestellt. Die Herstellung der Source-Drain-Elektroden erfolgte durch thermisches Aufdampfen einer 45 nm Schicht Gold mit einer Kanallänge  $L = 20$  oder  $50 \mu\text{m}$  und einer Kanalweite  $W = 470 \mu\text{m}$ . Anschließend wurde der Halbleiter P3HT parallel und senkrecht zur stromführenden Richtung in Atmosphäre gedruckt. Die Referenzschichten entstanden durch Schleuderbeschichtung bei  $6000 \text{ u min}^{-1}$  für 120 s. Die Probentrocknung fand bei  $10^{-2}$  mbar für 12 h im Vakuum und anschließendem Ausheizen für 12 h bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer stickstoffgefüllten Glovebox statt. Das Iono-Gel ([EMIM][TFSI]:PVDF-HFP:Aceton 1:4:14) wurde via Tropfenapplizierung aufgebracht und anschließend bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  für 12 h getrocknet.<sup>155,157</sup>

**Electrolyte-Side-Gated OFET** Die *Bottom-Contact Electrolyte-Side-Gated* Transistoren (sEG-OFETs) wurden auf einem Glassubstrat hergestellt. Die Strukturierung der Source/Drain-Elektroden erfolgte durch einen photolithographischen *Lift-Off* Prozess, mit 2 nm Chrom und 30 nm Gold, und resultiert in einer Kanalweite von  $W = 4000 \mu\text{m}$  und einer Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$ . Anschließend wurde der Halbleiter P3HT parallel und senkrecht zur stromführenden Richtung in Atmosphäre gedruckt. Die Referenzschichten entstanden mittels Schleuderbeschichtung bei  $6000 \text{ u min}^{-1}$  für 120 s. Die Probentrocknung fand bei  $10^{-2}$  mbar für 12 h im Vakuum und anschließendem Ausheizen für 12 h bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer stickstoffgefüllten Glovebox statt. Das Iono-Gel ([EMIM][FAP]:PVDF-HFP:Aceton 1:4:14) wurde via Schleuderbeschichtung aufgebracht ( $2000 \text{ u min}^{-1}$ , 30 s) und anschließend bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  für 12 h getrocknet.<sup>158</sup>

**Bottom-Gated OFET** Die *Bottom-Contact Bottom-Gate* Transistoren (BG-OFETs) wurden auf einem Glassubstrat (Borofloat33, Schott) durch thermisches Verdampfen einer 70 nm dicken Silber-Elektrode durch eine Schattenmaske, mit anschließender Auftragung einer 500 nm Schicht Parylene C als Dielektrikum hergestellt. Die Herstellung der Source-Drain-Elektroden erfolgte durch thermisches Aufdampfen von einer 45 nm Schicht Gold mit einer Kanallänge von  $L = 20$  oder  $50 \mu\text{m}$  und einer Kanalweite von  $W = 470 \mu\text{m}$ . Anschließend wurde der Halbleiter P3HT parallel und senkrecht zur stromführenden Richtung in Atmosphäre gedruckt. Die Referenzschichten entstanden mittels Schleuderbeschichtung bei  $6000 \text{ u min}^{-1}$  für 120 s. Die Probentrocknung fand bei  $10^{-2}$  mbar für 12 h im Vakuum und anschließendem Ausheizen für 12 h bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer stickstoffgefüllten Glovebox statt.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellungen der in dieser Arbeit verwendeten Transistoraufbauten: (a) *Electrolyte Side-Gate Bottom-Contact* mit thermisch aufgedampften Goldkontakten auf einem Glassubstrat und einer seitlichen Gate-Kontaktfläche mit einem Iono-Gel als Dielektrikum. (b) *Bottom-Gate Bottom-Contact* mit thermisch aufgedampfter Silberelektrode, Parylene C als lösungsmittelbeständiges Dielektrikum, thermisch aufgedampften Goldkontakten und (c) Iono-Gel als zusätzliches Dielektrikum.

# 5 Tintenstrahldruck von Polymerlösungen

In diesem Kapitel sollen die Charakterisierung und Verwendung verschiedener Tinten für den Tintenstrahldruck in der organischen Elektronik vorgestellt werden. Nach einer kurzen Einleitung in Abschnitt 5.1 werden in Abschnitt 5.2 die Eigenschaften von Lösungsmitteln als Tintenbestandteil diskutiert. Zur Bestimmung der Parameter für Lösungsvermögen, Viskosität, Oberflächenspannung und Kontaktwinkel auf verschiedenen Substraten von Tinten kommen verschiedene Messmethoden zum Einsatz. Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Tintenzusammensetzung zu erlangen, wird in 5.3 eine ausgedehnte Messreihe einer gedruckten Modelltinte vorgestellt und anhand von Höhenprofilaufnahmen auf ihr Trocknungsverhalten untersucht. Ein Ausblick und eine Zusammenfassung werden unter dem Abschnitt 5.4 aufgeführt.

## 5.1 Einleitung

Bei der Tintenstrahltechnologie handelt es sich um ein weitverbreitetes Verfahren im alltäglichen Leben, um elektronische oder digitale Daten in gedruckte Schichten zu übertragen. In den letzten Jahrzehnten wurde diese Technologie zu einer vielseitig einsetzbaren Methode entwickelt, die weit über den rein graphischen Druck hinausgeht. Die Verwendung in vollautomatisierten industriellen Prozessen im Bereich von Lötprozessen, Mikrodosierung, UV-vernetzenden Harzen für die Herstellung von gesamten mikrooptischen Aufbauten, Ätzmasken, Leiterbahnen, Kleberdosierung, Verkapselungsmaterialien oder Herstellung gedruckten organischen Elektronikbauteilen findet heute schon statt. Es gilt als eine Schlüsseltechnologie, um den Displaymarkt im großflächigen Format zur Massenproduktion zu führen.<sup>119,159–161</sup>

Um diese Drucktechnologie nutzen zu können, muss eine Tinte mit spezifischen viskoelastischen und physikalischen Eigenschaften hergestellt werden. Die Viskosität und Oberflächenspannung dienen besonders dem grafischen Druck als Hauptkriterium zur Tintencharakterisierung. Für die organische Elektronik werden zusätzliche Kriterien benötigt, da es hier um gedruckte funktionelle Schichten geht, die bestimmte elektrische Eigenschaften aufweisen müssen. Die nanoskopische molekulare Anordnung der Moleküle in den Schichten spielt eine fundamentale Rolle, da diese für die letztendlichen opto-elektronischen Eigenschaften verantwortlich ist.

Kommerzielle Tintenformulierungen der gedruckten Elektronik sind eher selten vorzufinden, die Herstellung von Tinten aus den Grundmaterialien und die Feineinstellung auf den spezifischen Druckprozess sind dagegen alltäglicher. Tintensysteme müssen dabei immer an die entsprechende Substratoberfläche angepasst werden, um die spezifischen Anforderungen an die opto-elektronischen Eigenschaften zu erfüllen. Darüber hinaus sind die Benetzung, die Schichtbildung und die Trocknung sehr vom Druckmuster, der Oberflächenbeschaffenheit und dem eigentlichen Druckprozess abhängig. Dies hat zur Folge, dass einheitliche Tintensysteme meist unzureichende Druckergebnisse erzielen. Die Wahl der Lösungsmittel zur Tintenherstellung und das zu lösende Material, bestimmen maßgeblich das Druckergebnis. Die Kombination aus mehreren Lösungsmitteln muss sensibel auf den Druckprozess und die Schichteigenschaften angepasst werden. Daher müssen viele Aspekte bei der Lösungsmittelauswahl berücksichtigt werden. Die nähere Erörterung ist in den folgenden Kapiteln zu finden.

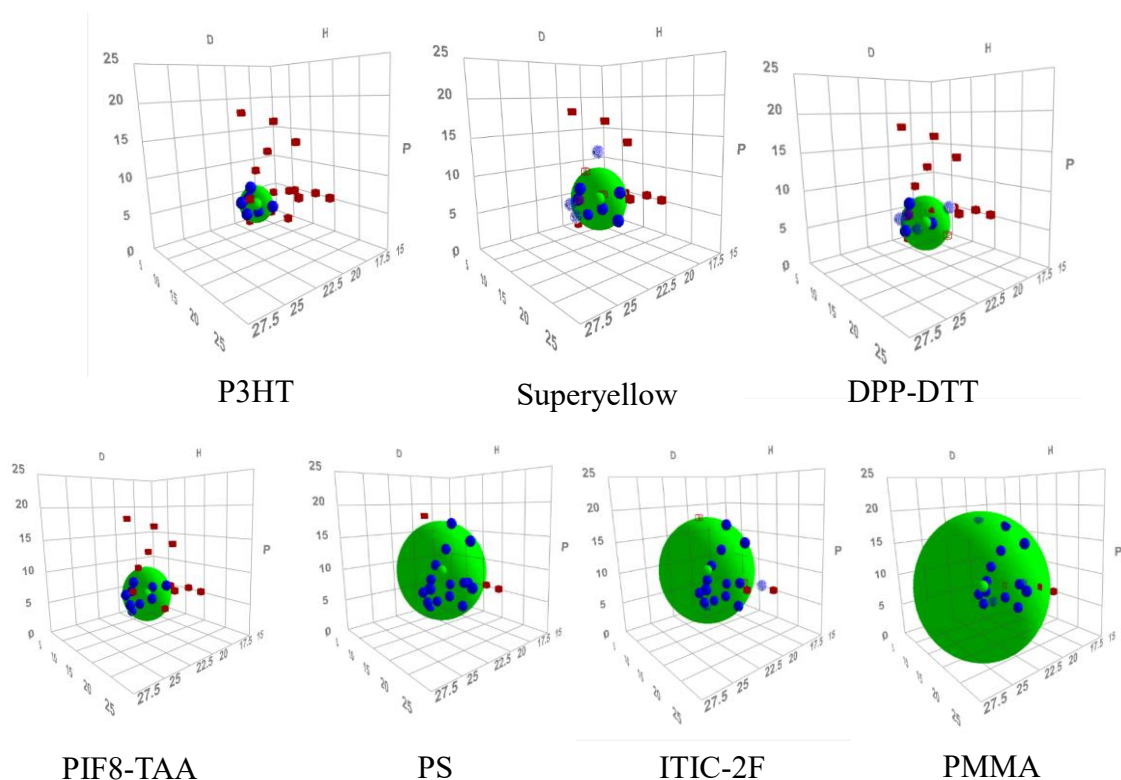


## 5.2 Tintensysteme

### 5.2.1 Lösungsmittel

Organische Halbleiter stellen eine große Herausforderung für die Entwicklung und Anpassung von Tintensystemen zur Flüssigprozessierung dar. Um tintenbasierte Druckprozesse zugänglich zu machen, ist präzises Wissen über die Löslichkeit des Feststoffes in Flüssigkeiten oder Mischungen von Flüssigkeiten zwingend erforderlich. Zur Bestimmung der Löslichkeit und Mischbarkeit von organischen Halbleitermaterialien können die HSP heran gezogen werden.<sup>162</sup>

Um die HSP von Materialien (P3HT, PIF8-TAA, DPP-DTT, Superyellow, ITIC-2F, PMMA und PS) die in der organischen Elektronik häufig Verwendung finden zu bestimmen, wurden Lösungen mit jeweils 2.5 g/L angesetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Auswahl der Lösungsmittel fand unter Berücksichtigung der HSP, des Einsatzes der Materialien in der Literatur, der Siedepunktevariationen und der Umweltverträglichkeit statt. Die qualitative Analyse des Lösungsprozesses wurde mit „1“ und „0“ bewertet, repräsentiert gelöstes oder nicht gelöstes Material und ist in der Tabelle 5.1 aufgelistet.



**Abbildung 5.1:** Graphische Darstellung der HSP-Sphären im dreidimensionalen Löslichkeitsraum (polar, dispers und Wasserstoffbrücken) der organischen Halbleiterpolymeren P3HT, PIF8-TAA, DPP-DTT und Superyellow, des organischen Halbleitermoleküls ITIC-2F und der Polymere PMMA und PS.

Diese Ergebnisse wurden mit Hilfe der HSPiP-Software, entwickelt von Hansen, Abbott und Yamamoto, ausgewertet. Die Software berechnet dabei den Fit der materialspezifischen Sphäre mit Hilfe einer Datenbank von Lösungsmitteln mit bekannten HSP und einem iterativen Algorithmus. Diese Sphären sind im HSP-Koordinatensystem in Abbildung 5.1 und die korrespondierenden Werte in Tabelle 5.2 dargestellt, wobei die Koordinatenachsen D, P, H jeweils für die HSP  $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$  stehen. Rote Würfel repräsentieren Lösungsmittel, die außerhalb des Fits liegen, blaue Sphären repräsentieren Lösungsmittel, die innerhalb des Fits liegen. Transparente Objekte sind Grenzfälle und wurden für den dargestellten Fit nicht in Betracht gezogen. Die grüne Sphäre mit dem Radius  $R$  visualisiert den Bereich von möglichen Lösungsmitteln im Koordinatensystem, die in der Lage sind, das Material aufzulösen. Der Mittelpunkt dieser Kugel determiniert die Position im HSP-System. Dementsprechend kann einem großen Radius eine höhere Anzahl an Lösungsmitteln innerhalb der Sphäre zugeteilt, und der Radius damit als Parameter für die Löslichkeit herangezogen werden.<sup>163</sup>

**Tabelle 5.1:** Löslichkeitstabelle verschiedener organischer Materialien mit den aufgeführten Lösungsmitteln, „0“ und „1“ stehen repräsentativ für unlöslich oder löslich und wurden nach visuellen Kriterien bei einer Konzentration von jeweils 2.5 g/L festgelegt.

	P3HT	PIF8-TAA	SuperYellow	SuperBlue	DPP-DTT	1,3,5-TCB	ITIC-2F	PMMA	PS
Tetralin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cyclohexylbenzol	0	1	0	1	0	1	1	0	1
Chlorbenzol	1	1	1	1	1	1	1	1	1
o-Dichlorbenzol	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,2,4-Trichlorbenzol	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Dekan	0	1	0	0	0	1	0	0	0
1,4-Dioxan	0	0	1	1	0	1	1	1	1
Tetrahydrofuran	0	1	1	1	1	1	1	1	1
Ethylacetat	0	0	0	0	0	1	0	1	1
Cyclopentanon	0	0	1	1	0	1	1	1	1
Hexan	0	0	0	0	0	1	1	0	0
Benzylalkohol	0	0	0	0	0	1	0	1	1
Butanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dimethylformamid	0	0	0	0	0	1	1	1	1
$\gamma$ -Butyrolacton	0	0	0	0	0	0	1	1	1
Eucalyptol	0	1	0	0	0	1	1	0	1
Chloroform	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Acetophenon	0	0	0	1	0	1	1	1	1
Propylencarbonat	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Anisol	0	0	0	1	0	1	1	1	1
Toluol	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Die HSP-Koordinaten der Halbleiterpolymere befinden sich erwartungsgemäß in einem engen Bereich von ((D=17 / P=3 / H=3) bis (D=19 / P=4 / H=6). Die chemische Struktur der untersuchten Materialien weist inhärente Analogien auf (z.B. vollständige Konjugation, ausgedehnte  $\pi$ -Systeme, aromatische und heteroaromatische Monomereinheiten, langkettige Kohlenwasserstoffe). Dadurch sind auch deren Wechselwirkungsmechanismen und die daraus resultierenden HS-Parameter vergleichbar. Die halogenierten Lösungsmittel Chlorbenzol (CB), o-Dichlorbenzol (DCB), 1,2,4-Trichlorbenzol (1,2,4-TCB) sowie Chloroform sind in der Lage alle Materialien zu lösen, ebenso wie Tetralin und Toluol. Die aromatisch-unpolare Lösungsmittel sind in der Lage, die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Halbleitermaterialien zu überwinden und die Moleküle zu solvatisieren. Mit zunehmender Polarität ( $\delta_P$ ) der Lösungsmittel, etwa Alkohole und zunehmend dispersen Charakter ( $\delta_D$ ), wie Dekan oder Cyclohexylbenzol, sinkt die Löslichkeit der Halbleitermaterialien stark ab. Folglich sind die inter- und intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Materialien zu hoch, um sie von den anderen Lösungsmitteln zu überwinden und bei der Solvation gegeneinander abzuschirmen.

Das semikristalline P3HT besitzt in dieser Messreihe den geringsten Durchmesser und löst sich nur in ausgewählten Lösungsmitteln. Dem gegenüber zeigt das amorphe PIF8-TAA nur eine geringe Radiussteigerung auf. Durch den Einbau eines Stickstoffatoms in das Polymerrückgrat, weist dieses Polymer keine planare Struktur auf und besitzt nur geringe  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, was der Grund für seinen amorphen Charakter ist. Jedoch ist dessen Radius größer als der von DPP-DTT. DPP-DTT besitzt einen hohen Anteil heterocyclischer Aromaten in seiner Polymerkette, was zu einem gesteigerten Polar-Anteil des Materials führen und die Löslichkeit erhöhen sollte. Dies ist, verglichen mit P3HT, auch der Fall.

Die Auswertung zeigt auch Lösungsmittel, die sich fälschlicher Weise innerhalb oder außerhalb der errechneten Sphäre befinden. Wie bereits erwähnt ist die reine visuelle Qualifizierung des Löslichkeitstests nicht ausreichend. Die Materialien PIF8-TAA, SuperYellow und SuperBlue zeigen auf Grund ihrer Quell- und Geliereigenschaften gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln kein eindeutiges Lösungsverhalten. Dies kann nicht im HSP-Modell berücksichtigt werden. Zudem gibt es kein Lösungsmittel, das den HSP-Raum in  $\delta_D$ -Richtung abgrenzen kann. Das führt zu einer Verzerrung des Fits und verursacht einen Fehler.

**Tabelle 5.2:** Berechnete HSP-Koordinaten der verschiedenen organischen Materialien.

	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>Radius</b>
<b>P3HT</b>	18.78	3.44	3.54	3
<b>PIF8-TAA</b>	17.69	3.07	3.89	5.2
<b>DPP-DTT</b>	18.48	3.52	5.65	4.2
<b>Superyellow</b>	18.04	4.72	5.45	4.8
<b>Superblue</b>	20.71	5.68	5.7	8.4
<b>ITIC-2F</b>	19.61	8.54	4.73	9.5
<b>TCB</b>	16.84	6.42	6.02	9.1
<b>PS</b>	18.43	8.05	4.97	9
<b>PMMA</b>	21.65	7.81	9.18	12.1

Eine Methode von Machui et al.<sup>148</sup> zur Bestimmung der Löslichkeit verschiedener Halbleitermaterialien, sieht eine graduelle Mischung aus zwei Lösungsmitteln vor. Dabei sollte das eine Lösungsmittel das Material gut lösen, das andere wiederum nicht. Durch die binäre Zusammensetzung kann nun eine gerade Strecke im HSP-Raum zwischen den zwei Lösungsmitteln gespannt werden. Die prozentuale Zusammensetzung der Lösungsmittel entspricht einem Punkt auf dieser Strecke. Dadurch gewinnt man mit geringerem experimentellerem Aufwand ein exakteres Ergebnis für die HSP des zu untersuchenden Materials. Zur genaueren Bestimmung ihrer HSP wurden die Polymere P3HT, PIF8-TAA und DPP-DTT mit graduellen Mischungen aus CB, sowie den Nichtlösungsmitteln Dekan (D), Benzylalkohol (BA) und Benzonitril (BN), angesetzt. Die Übersicht der verschiedenen Mischungen und deren visuell qualitativen Analyse, sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Die errechneten HSP und der korrespondierende  $R$  für die Halbleiter sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Bei dieser Methode gibt es keine falsch bestimmten Werte innerhalb oder außerhalb der errechneten Sphäre. Im Vergleich zur klassischen Bestimmung der HSP mit verschiedenen Lösungsmitteln, fallen die Differenzen in den Sphären-Radien bei der binären Methode zwischen den Halbleitermaterialien deutlich unterschiedlicher aus. P3HT zeigt nun den größten Radius, gefolgt von DPP-DTT und PIF8-TAA. Dieses Ergebnis steht gegenteilig zu den zuvor gewonnen Daten.

Der Vergleich der zwei Experimente zeigt deutlich die Schwächen der aktuellen HSP-Methoden zur Löslichkeitsbestimmung von organischen Halbleitermaterialien auf. Die Annahmen, die für das HSP-Modell zu Grunde liegen, scheinen bei organischen Halbleiterpolymeren an ihre Grenzen zu kommen. Durch die

fehlerhaften Qualifizierungsmerkmale der Löslichkeitsbestimmung, Gratwanderung an den Modellgrenzen und mangelnde Berücksichtigung der Quantifizierung der Löslichkeit, macht das HSP-Modell nur eingeschränkt für das Tintendesign und die -entwicklung sinnvoll. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass aromatische Lösungsmittelsysteme organische Halbleiter lösen können und das Mittel der Wahl sein sollten, wenn ein neues Halbleitermaterial flüssigprozessiert wird.

**Tabelle 5.3:** Löslichkeitsergebnisse von P3HT, PIF8-TAA und DPP-DDT mit graduellen Mischungen aus einem guten Lösungsmittel und einem Lösungsmittel, das die jeweiligen Materialien nicht löst; „0“ steht repräsentativ für unlöslich, „1“ für löslich und wurden nach visuellen Kriterien bei einer Konzentration von jeweils 2.5 g/L festgelegt.

	P3HT	PIF8-TAA	DPP-DDT
100 % CB	1	1	1
CB:D 80:20	1	1	1
CB:D 60:40	1	1	1
CB:D 40:60	1	0	1
CB:D 20:80	0	0	0
100 % D	0	0	0
CB:BA 80:20	1	1	1
CB:BA 60:40	1	0	0
CB:BA 40:60	0	0	0
CB:BA 20:80	0	0	0
100% BA	0	0	0
CB:BN 80:20	1	1	1
CB:BN 60:40	1	1	0
CB:BN 40:60	1	0	0
CB:BN 20:80	0	0	0
100 % D	0	0	0

**Tabelle 5.4:** Berechnete HSP-Koordinaten für P3HT, PIF8-TAA und DPP-DDT mit den graduellen Lösungsmittelmischungen.

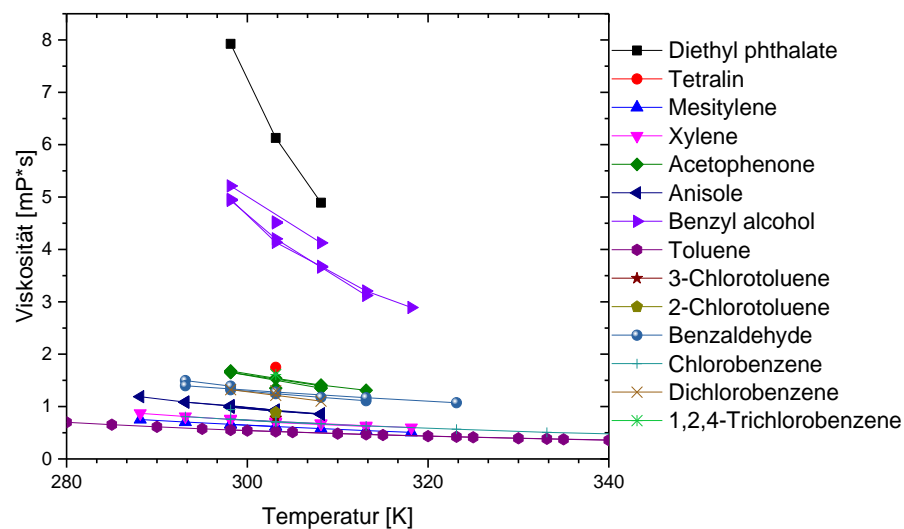
	D	P	H	R <sub>0</sub>
P3HT	18.28	4.91	2.64	4.2
PIF8-TAA	18.47	4.95	1.84	2.7
DPP-DDT	18.14	3.56	2.02	2.9

## 5.2.2 Viskosität

Im Bereich der gedruckten Elektronik werden typischerweise DOD Drucksysteme verwendet. Diese reduzieren die physikalischen Tintenparameter auf Viskosität und Oberflächenspannung, welche als grundlegende Kriterien der Verdruckbarkeit von Tinten betrachtet werden. Bei DOD-Druckköpfen wird eine durch ein Piezoelement ausgelöste akustische Welle in einem Tintenreservoir genutzt, um ein lokales Energielevel an der Druckkopfdüse zu überwinden und einen Tintentropfen zu erzeugen. Diese Wellenanregung findet in aller Regel im Mikrosekundenbereich statt, sprich  $10^{-6}$  Sekunden. Das Fluid im Druckkopf wird dadurch einem Scherratenbereich von  $10^5$  bis  $10^6$  s<sup>-1</sup> ausgesetzt. Um eine Tinte nun auf ihre Anwendung im Tintenstrahldruck rheologisch zu charakterisieren, muss man die Viskositätsmessung in Abhängigkeit der Tintentemperatur und bei angemessen hohen Scherraten entsprechend der Tropfenerzeugung durchführen. Da es sich bei vielen Halbleiterpolymertinten um nichtnewtonische Flüssigkeiten, sprich, Lösungen die eine scherratenabhängige Viskosität besitzen, handelt, ist eine scherratenabhängige Messung bei hohen

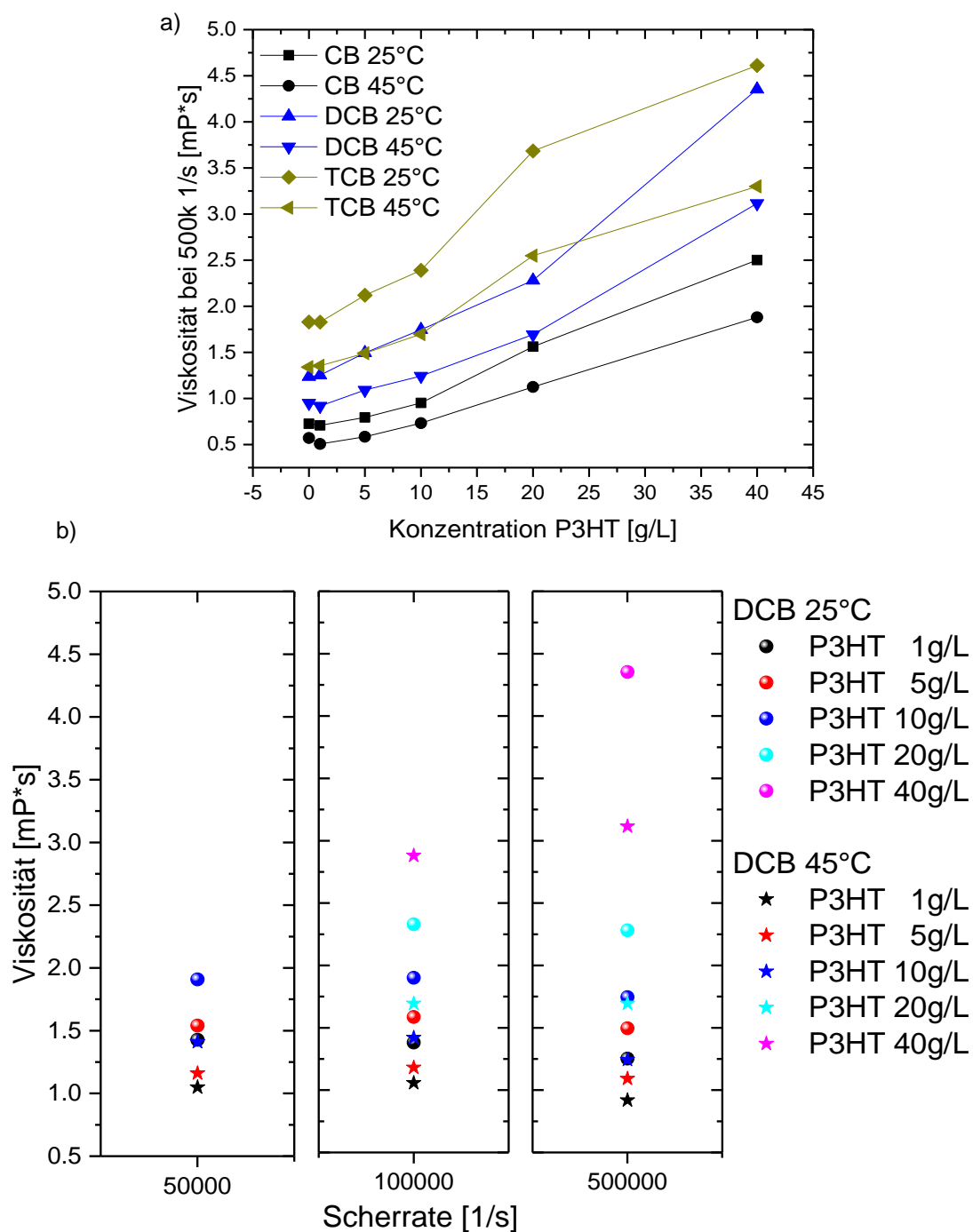
und niedrigen Scherraten notwendig, adäquat dem Zeitpunkt der Tropfenerzeugung und des Tropfens außerhalb des Druckkopfes.

In Abbildung 5.2 sind die Viskositäten verschiedener aromatischer Lösungsmittel mit literaturbekannten Werten gegenüber der Temperatur aufgetragen. Bis auf die Ausnahmen von Dethylenphthalatether und Benzylalkohol sind die Viskositäten der restlichen Lösungsmittel ohne gelöste Materialien mit Werten unterhalb von 2 mPa\*s, der Theorie nach, als zu niedrig für den Tintenstrahl Druck anzusehen.<sup>139</sup> In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass selbst Toluol mit einer Viskosität unter 1 mPa\*s mit dem Tintenstrahl verdichtet werden kann. Daher sind die Herstellerangaben der Druckköpfe ungenügend und sollten nicht als Ausschlusskriterium dienen.



**Abbildung 5.2:** Übersicht von Viskositäten verschiedener aromatischer Lösungsmittel gegenüber der Temperatur.<sup>164</sup>

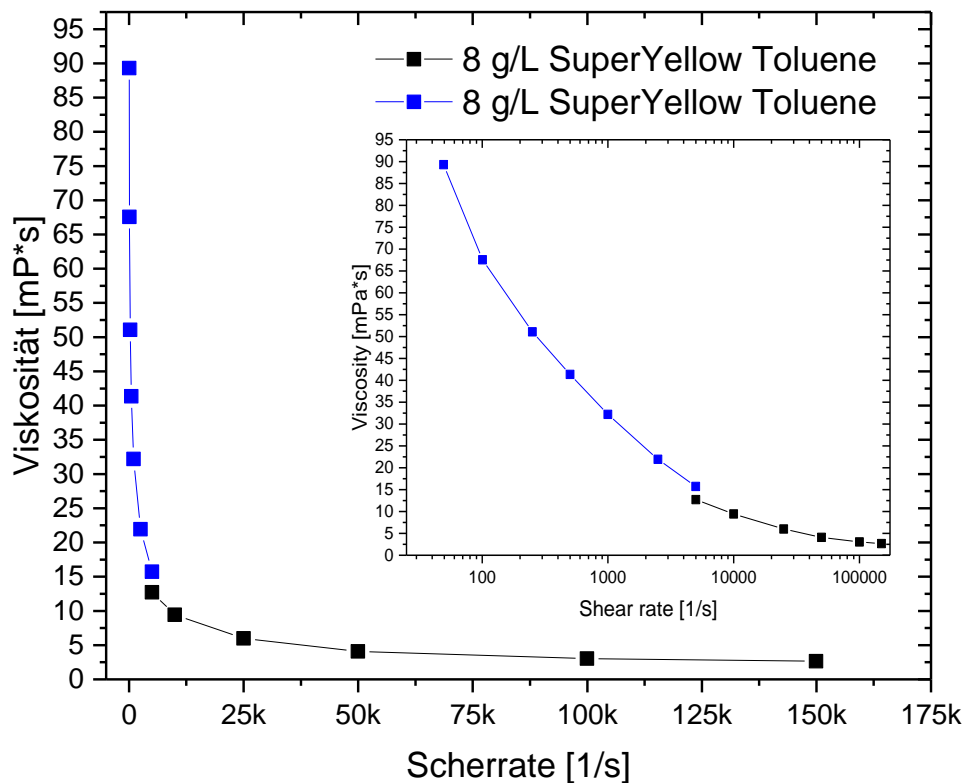
Zusätzlich zeigen Polymertinten meist eine konzentrationsabhängige Viskosität, wie sie in der Abbildung 5.3 für verschiedene Konzentrationen (0, 5, 10, 20 und 40 g/L) von P3HT in den Lösungsmitteln CB, DCB und 1,2,4-TCB bei 25 °C und 45 °C aufgeführt sind. Mit zunehmender Konzentration steigen die Viskositäten und damit auch die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Tropfenerzeugung.



**Abbildung 5.3:** Gemessene Viskosität von P3HT mit einer Konzentration von 0, 5, 10, 20 und 40 g/L in den jeweiligen Lösungsmitteln CB, DCB und 1,2,4-TCB bei den Temperaturen 25 °C und 45 °C einer Scherrate von (a) 500 000 s<sup>-1</sup>, (b) 5000 s<sup>-1</sup> und 100 000 s<sup>-1</sup>.

Ein literaturbekanntes Beispiel für ein scherratenverdünnendes Materialsystem, ist das Emittermaterial SuperYellow. Auf Grund seiner hohen Molekülmasse von  $M_w$  3.5 Mio. verhält sich das Polymer bei verschiedenen Scherraten sehr unterschiedlich, wie aufgezeigt in Abbildung 5.4.

Die experimentellen Untersuchungen einer solchen Tinte haben gezeigt, dass sich diese nicht mit einem Labortintenstrahlendrucker applizieren lässt. Ursache hierfür ist der Anstieg der Viskosität bei niedrigen Scherraten. Die kinetische Energie der Druckwelle, die durch die Piezoanregung in der Druckkopfkammer hervorgerufen wird, und die dadurch auftretende hohe Scherbeanspruchung, erniedrigt die Viskosität innerhalb des Druckkopfes. Außerhalb des Druckkopfes sinkt die Scherung des Fluid auf Null herab, da es keine Wände mehr gibt, mit der das Fluid physikalisch interagieren kann. Demzufolge steigt die Viskosität der Tinte rapide an und es findet keine Tropfenablösung statt. Das Fluid wird wieder in die Tintenammer gezogen. Um dieses Polymersystem mit dem Tintenstrahlendrucker erfolgreich zu einer Tropfenbildung zu optimieren, muss ein Lösungsmittel und eine Konzentration gefunden werden, deren scherratenabhängiges Verhalten minimiert wird. Für SuperYellow wäre hier ein Lösungsmittelaustausch von Toluol mit Cyclohexanon ein Beispiel.



**Abbildung 5.4:** Gemessene Viskosität einer 8 g/L SuperYellow-Lösung in Toluol in Abhängigkeit von verschiedenen Scherraten. Die Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Messzellen auf Grund ihres technisch möglichen Messbereiches bestimmt.

### 5.2.3 Oberflächenspannung und Randwinkel

Trocknungsdefekte und -phänomene werden in der Literatur gerne mit der Oberflächenspannung einer Tinte in Verbindung gebracht. Ein oft genanntes Beispiel ist der *Coffee-Ring*effekt, der mittels eines oberflächengetriebenen Marangoni-Flusses reduziert werden soll. Die Oberflächenspannung tritt auf Grund der unterschiedlichen Molekülwechselwirkungen der Grenzflächenmoleküle und der Moleküle im Inneren auf. Die Grenzflächenmoleküle besitzen einen höheren energetischen Zustand, daher ist das System bestrebt,

seine Oberfläche zu minimieren. Flüssigkeiten, auf die keine äußere Kraft wirkt, wie z.B. die Gravitationskraft, nehmen die Form einer Kugel an, da hier das Verhältnis zwischen Oberfläche zu Volumen minimiert ist. Daher ist ein flüssiges System stets bemüht, eine glatte Oberfläche auszubilden.

Seitengruppen von gelösten Materialien in Flüssigkeiten, können sich an Grenzflächen anordnen. Dabei gelten perfluorierte Alkylgruppen als Molekülsegmente mit der geringsten Oberflächenspannung, gefolgt von Methyl-Gruppen. Diese Eigenschaft wird sich bei Tensiden zu Nutze gemacht, um die Grenzflächen zu manipulieren und somit die Oberflächenspannung von Tinten herabzusetzen. Dabei handelt es sich um Moleküle mit den oben erwähnten grenzflächenaktiven Seitengruppen und einem Molekülteil, der eine hohe Löslichkeit in dem zu verändernden Materialsystem aufweist, wie z.B. Ethylenglykolderivate. Die grenzflächenaktiven Seitengruppen diffundieren an die Luft-Flüssigkeitsgrenzfläche, sättigen diese ab, minimieren dadurch die Gesamtenergie des Systems und die Oberflächenspannung wird herabgesetzt.

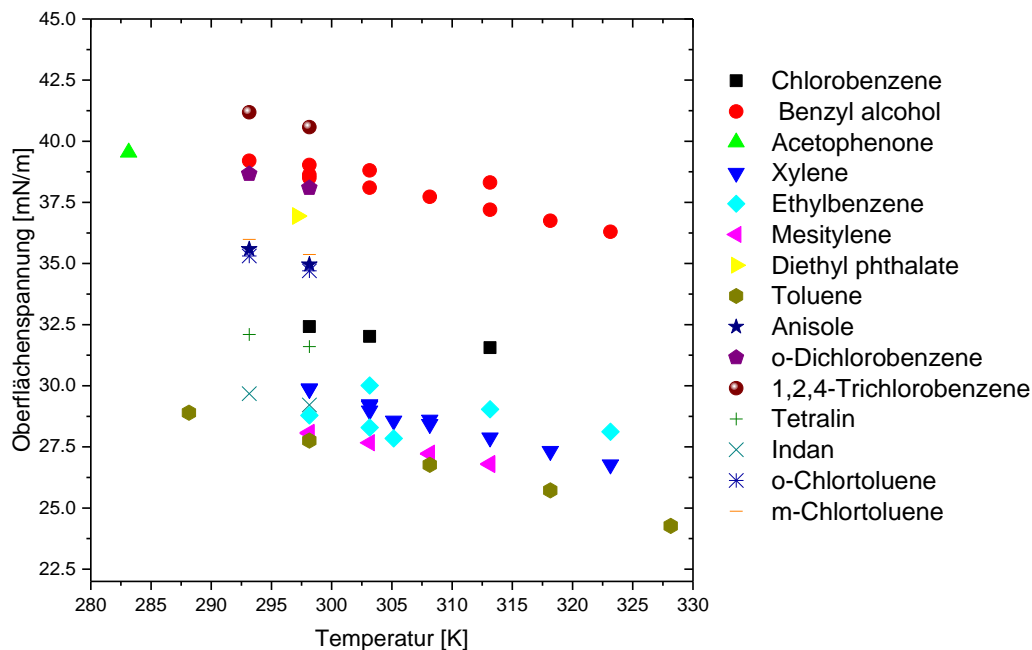
Eine weitere Möglichkeit parasitäre Trocknungsphänomene zu minimieren, kann durch einen Lösungsmittelaustausch geschehen. Bereits das Kriterium des Siedepunktes und der entsprechenden Verdampfungsrate bei Prozessbedingungen, kann, unabhängig von der Oberflächenspannung, zu einer Reduzierung von beispielsweise Randüberhöhungen führen.

Modelle, die in der Literatur herangezogen werden um Trocknungseffekte zu beschreiben, sind, auf Grund der experimentellen Möglichkeiten und Komplexität, meist gleichgewichtsbasiert und werden stark vereinfacht. Jedoch lassen sich wasserbasierende Trocknungseffekte dadurch sehr gut erklären. Wasser hat mit  $72 \text{ mNm}^{-1}$  die höchste Oberflächenspannung aller Lösungsmittel, die für Druck und Beschichtung eingesetzt werden. Das ist im Anhang in Abbildung 10.3 ersichtlich.

Bei Druckprozessen sollte man grundsätzlich zwischen der oben erwähnten Gleichgewichts-Oberflächenspannung und der Dynamischen-Oberflächenspannung unterscheiden, da die Tinte bei der Abscheidung auf das entsprechende Substrat einer hohen mechanischen und viskoelastischen Belastung ausgesetzt ist. Das Tintengemisch benötigt Zeit, das Gleichgewicht wieder herzustellen, stark in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Temperatur, Viskosität, Diffusionskoeffizienten, Trocknungskinetik, etc.

Für gedruckte organische Halbleiter kommen auf Grund ihres Löslichkeitsverhaltens ausschließlich organische Lösungsmittel, wie aromatische Lösungsmittel, in Frage.





**Abbildung 5.5:** Temperaturabhängige Oberflächenspannungen verschiedener aromatischer Lösungsmittel.<sup>165</sup>

Abbildung 5.5 zeigt die Literaturwerte der Oberflächenspannungen gängiger Lösungsmittel über die Temperatur.<sup>165</sup> Alle Werte befinden sich bei 298.15 K zwischen  $27.5 \text{ mNm}^{-1}$  und  $41 \text{ mNm}^{-1}$  und somit innerhalb des Grenzbereiches, der von dem Druckkopfhersteller angegeben wird.

Das Verhalten einer Flüssigkeit, auf einer bestimmten nichtsaugfähigen Oberfläche, ist für die meisten Druckprozesse von hoher Bedeutung. Dabei ist die Oberflächenspannung zum Randwinkel/Kontaktwinkel der Flüssigkeit für eine bestimmte Substratoberfläche über die Young-Dupréschen Gleichung proportional. Daraus lässt sich schließen, dass für unveränderbare Oberflächen und deren Energie die Benetzung der Flüssigkeit nur durch eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bewerkstelligt werden kann. Zugleich bedeutet dies auch, dass Flüssigkeiten mit verschiedenen Kontaktwinkeln bei gleichem Volumen unterschiedlich große Flächen benetzen. In Bezug auf den Tintenstrahl Druck bedeuten geringe Oberflächenspannungen größere gedruckte Tropfendurchmesser der flüssigen Tinte auf dem Substrat, welche die kleinste druckbare Einheit des Tintenstrahl Drucks festlegt und somit direkten Einfluss auf die maximale Druckauflösung hat. Tinten, die einen Kontaktwinkel von  $\sim 0^\circ$  auf dem zu bedruckenden Substrat aufweisen, können nicht im klassischen Sinn mit der Tintenstrahltechnologie bedruckt werden. Durch das unkontrollierte Spreiten der Tinte kann nicht von einer kontrollierten Tintenauftragung gesprochen werden, da gedruckte Strukturen zufällig zerlaufen würden. Jedoch sind lokale Beschichtungen möglich, welche sehr material- und prozessabhängig sind und durch experimentelles Herantasten individuell aufeinander eingestellt werden müssen. Dem entgegenspielend bedeuten hohe Kontaktwinkel einen kleinen Tropfendurchmesser mit entsprechend resultierendem hohem Druckauflösungsvermögen. Im Zuge der Tintentrocknung kommt es, abhängig von der Kontaktwinkelgröße, zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit einer Entnetzung der Flüssigkeit bis hin zur vollständigen Entnetzung von der Substratoberfläche. Abhängig von Tintenzusammensetzung, Oberflächenrauigkeit, Trocknungsartefakten oder Benetzungsadditiven können diese Eigenschaften stark beeinflusst werden.

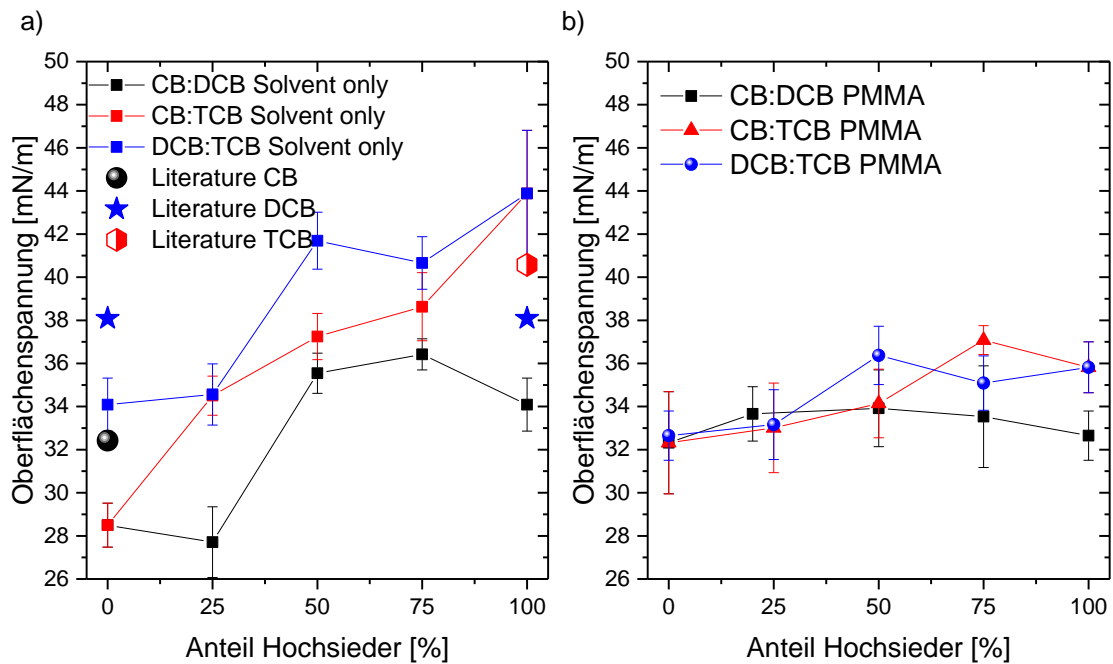
Für die Bestimmung des Einflusses von gelösten organischen Halbleitern wird exemplarisch P3HT als Materialsystem gewählt und dessen Oberflächenspannung mittels der Pendant-Drop-Messmethode, sowie die Kontaktwinkel dieser Lösungen auf verschiedenen Substraten, gemessen. Als zusätzliches Polymersystem wird PMMA gewählt, welches bereits hinreichend in der Literatur untersucht wurde. Als Grundlage werden die Lösungsmittel CB, DCB, TCB und verschiedene Mischungen dieser Lösungsmittel verwendet, um Tinten von P3HT und PMMA mit den Konzentrationen 20 g/L und 150 g/L herzustellen (Tabelle 10.2).

**Tabelle 5.5:** Gemessene Dichten für P3HT mit verschiedenen Konzentrationen in CB, DCB und TCB.

	<b>P3HT 1g/L</b>	<b>P3HT 5g/L</b>	<b>P3HT 10g/L</b>	<b>P3HT 20g/L</b>	<b>P3HT 40g/L</b>
<b>CB</b>	1.115	1.105	1.111	1.117	1.104
<b>DCB</b>	1.285	1.299	1.299	1.275	1.292
<b>TCB</b>	1.437	1.446	1.426	1.444	1.431

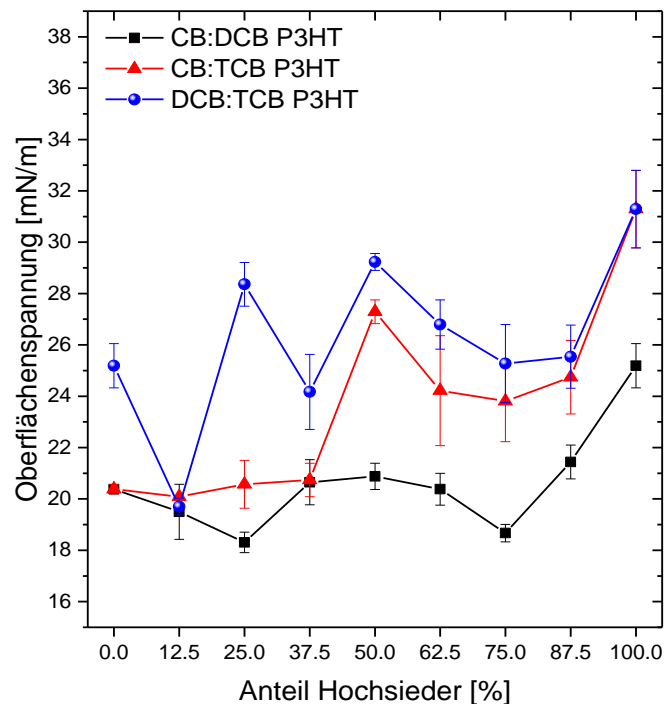
Die Polymere werden zunächst in den jeweiligen Lösungsmittelgemischen für 24 h bei 80 °C gelöst und direkt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit der Pendant-Drop-Methode vermessen. Als Referenz für dieses Experiment dienen die reinen Lösungsmittel und deren Mischungen, ohne die gelösten Materialien. Die Dichte der Tinten, die zur Berechnung der Oberflächenspannung notwendig ist, wurde mit der Biegeschwingungsmessmethode bestimmt und ist in Tabelle 10.1, Tabelle 10.2 und Tabelle 5.5 für die jeweiligen Tinten aufgelistet.

In Abbildung 5.6(a) sind die berechneten Oberflächenspannungen der reinen Lösungsmittel und deren Mischungen gegen die anteilige Konzentration des höher siedenden Lösungsmittels aufgetragen. Ein Messpunkt besteht aus dem Mittelwert mindestens 4 unabhängig voneinander gemessener hängender Tropfen. Zusätzlich werden noch die Literaturwerte für die reinen Lösungsmittel in der Grafik ergänzt. Die Messungen zeigen eine deutliche Abweichung von den literaturbekannten Werten, welche vermutlich auf die inhärente Ungenauigkeit des Messaufbaus und verunreinigte Lösungsmittel zurück zu führen sind. Einfluss auf die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels können schon geringe Konzentrationen grenzflächenaktiver Silikone haben, die zur Schmierung von Kunststoffspritzen und Oberflächenveredlung von Metallkanülen eingesetzt werden, oder Verunreinigungen, welche bei der chemischen Synthese und Aufbereitung des Lösungsmittels nicht vollständig entfernt werden konnten. Die Messungen erlauben es jedoch, den erwarteten Trend der zunehmenden Oberflächenspannung mit zunehmender Hochsiederkonzentration zu erfassen.



**Abbildung 5.6:** Berechnete Oberflächenspannungen aus der Hängenden-Tropfen-Messung und der jeweilig bestimmten Dichte der Tinte für (a) die Mischungen der reinen Lösungsmittel mit den Literaturwerten, (b) die Mischungen mit PMMA 150 g/L.

Die Messwerte für die PMMA Modelltinte werden in Abbildung 5.6(b) dargestellt. Alle Tinten zeigen eine nahezu gleiche Oberflächenspannung auf, im Gegensatz zu den PMMA-freien Gemischen. Es kann kein eindeutiger Trend mehr identifiziert werden. Bei der Messreihe CB:DCB bewegen sich die Werte lediglich in dem Bereich  $33 \pm 1$  mN/m und verhalten sich verhältnismäßig konstant im Gegensatz zu den reinen Lösungsmitteln und deren Gemischen. Bei einer Betrachtung auf molekularer Ebene würde dies bedeuten, dass die Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen sollte. Eine mögliche Ursache könnten grenzflächenaktive Teile des PMMAs sein, welche sich an der Grenzfläche anlagern, dadurch die Lösungsmittelmoleküle verdrängen und die Oberflächenspannung für die verschiedenen Tinten vereinheitlicht. Bei dem Polymer handelt es sich um ein Material, das für seine hohe Löslichkeit in den unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln bekannt ist, welches ebenfalls keinen aromatischen chemischen Charakter besitzt und sich stark von organischen Halbleiterpolymeren unterscheidet. Ein weiteres literaturbekanntes und gut untersuchtes Materialsystem ist P3HT. Die Löslichkeit variiert stark mit der Temperatur und der chemischen Natur des aromatischen Lösungsmittels. Halogenierte Aromaten zeigen hierbei die beste Löslichkeit, wobei mit zunehmender Anzahl der Halogenatome die Löslichkeit abnimmt ( $CB > DCB > TCB9$ ), was mit der steigenden London-Wechselwirkung des Aromatensystems erklärt werden kann. Die gemessenen Werte für die Oberflächenspannung gegen die Konzentration des Hochsieders sind in Abbildung 5.7(c) dargestellt.

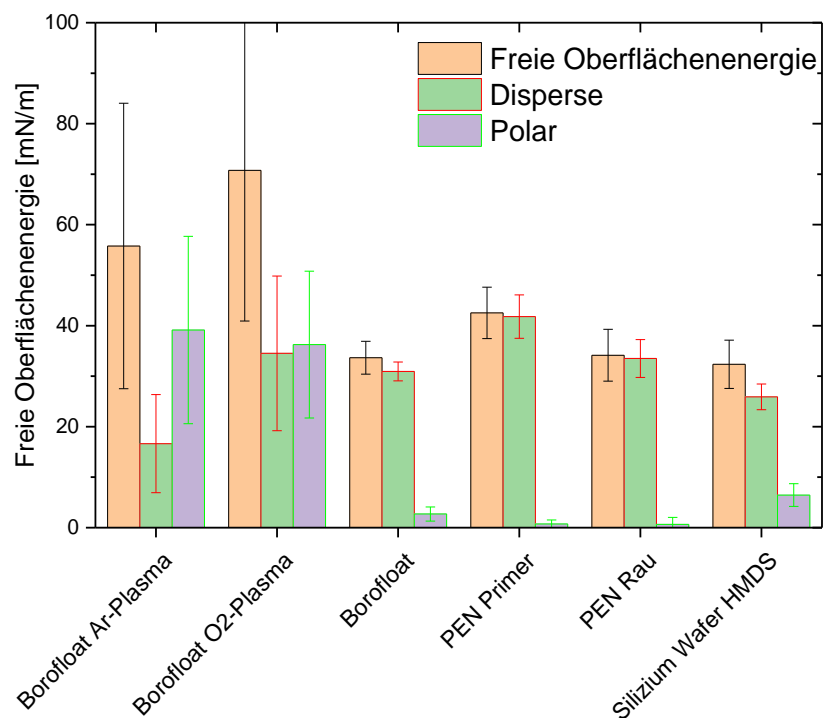


**Abbildung 5.7:** Berechnete Oberflächenspannungen aus der Hängenden-Tropfen-Messung und der jeweilig bestimmten Dichte der Tinte für die Mischungen von P3HT mit 20 g/L.

In Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer Tinte auf einem Substrat mit definierter freier Oberflächenenergie wird nach der Young'schen-Gleichung ein bestimmter Kontaktwinkel am Flüssigkeitsrand angenommen. Die nach der OWRK-Methode berechnete freie Oberflächenenergie samt polarer und disperser Anteile durch Kontaktwinkelmessungen unter Einsatz von Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan für Borsilikatglas mit und ohne einer Argon- und Sauerstoffplasmabehandlung, einer flexiblen PEN-Folie mit und ohne einer vorbehandelten Oberfläche und einem hydrophoben poliertem Siliziumwafer mit einer Monolage von Trimethylsilyl-beschichteten Oberfläche (mit einer Hexamethyldisilazan (HMDS)-Behandlung) sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Im Rahmen der Plasmaoberflächenbehandlung wird ein element-spezifisches Plasma bei einem Druck von wenigen Millibar mit einer hochfrequenten Mikrowellenentladung gezündet, welches als hochreaktives Ionengas die Oberfläche ätzt, dabei alle organischen Verunreinigungen entfernt und die Oberflächenchemie verändert werden kann, wenn z.B. polare OH-Gruppen auf der Oberfläche durch ein Sauerstoffplasma entstehen. Die zwei verwendeten Plasmabehandlungen mit Argon und Sauerstoff haben unterschiedliche Auswirkungen auf die freie Oberflächenenergie. Beide Behandlungen erhöhen die freie Oberflächenenergie (Ar  $55.78 \pm 28.27$  mN/m, O<sub>2</sub>  $70.77 \pm 29.85$  mN/m) im Vergleich zur unbehandelten Substratoberfläche ( $33.65 \pm 3.26$  mN/m). Während der polare Anteil für beide Gase ähnliche Werte annimmt (Ar  $39.14 \pm 18.55$  mN/m, O<sub>2</sub>  $36.25 \pm 14.54$  mN/m), wird der disperse Anteil bei Sauerstoff auf  $34.52 \pm 15.31$  mN/m erhöht und bei Argon auf  $16.62 \pm 9.72$  mN/m erniedrigt. Eine Ursache dafür können die OH-Gruppen an der Substratoberfläche sein, die durch die Behandlung eingeführt wurden.

Der niedrigste Wert von  $32.36 \pm 4.78$  mN/m wurde für den HMDS behandelten Siliziumwafer erhoben, dessen Oberflächenenergie durch die unpolaren Methylgruppen bestimmt wird. Die gemessenen Kontaktwinkel von P3HT-Tinten für 0, 1, 5, 10, 20 und 40 g/L in den Lösungsmitteln CB, DCB und TCB für die

Substrate aus Abbildung 5.8 sind jeweils in der Tabelle 5.6-Tabelle 5.8 und Abbildung 5.9 aufgelistet. Für die plasmabehandelten Substrate konnte kein Kontaktwinkel gemessen werden, da es zu einer vollständigen Benetzung kam. Bei der korrekten Bestimmung des Kontaktwinkels wird die Rauheit einer Oberfläche als idealisiert glatt und eben vorausgesetzt, in der Realität ist dies jedoch nur stark eingeschränkt umsetzbar. Jede Unebenheit vergrößert die tatsächliche Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit, es muss zusätzlich Energie vom System geleistet werden um diese Unebenheit zu überwinden und der Tropfenrand kann an die Defekte *gepinnt* werden. Auf Grund abweichender Oberflächentopografien können Substrate mit gleichen chemischen Zusammensetzungen zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln führen, wie es für die berechnete freie Oberflächenenergien von PEN auf der unbehandelten Seite erwartet werden kann, da dessen Topografie eine Rauheit von mehreren hundert Nanometern mit Spitzen mit bis zu 3  $\mu\text{m}$  Höhe aufweist.



**Abbildung 5.8:** Berechnete Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil für verschiedene Substrate und Vorbehandlungen.

**Tabelle 5.6:** Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit variierender Konzentration in CB auf verschiedenen Substraten.

Chlorbenzol	Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]	
	0 g/L		1 g/L		5 g/L		10 g/L		20 g/L		40 g/L	
<b>Konzentration P3HT</b>	0 g/L		1 g/L		5 g/L		10 g/L		20 g/L		40 g/L	
<b>Borofloat Ar-Plasma</b>	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-
<b>Borofloat O2-Plasma</b>	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-
<b>Borofloat</b>	8.82	± 1.61	3.8	± 1.42	5.54	± 1.33	7.13	± 7.44	8.59	± 0.82	11.46	± 1.09
<b>PEN Primer</b>	3.66	± 0.35	4.2	± 0.4	6.31	± 0.91	7.41	± 0.58	8.64	± 1.08	10.47	± 1.33
<b>PEN Rau</b>	10.91	± 2.04	12.65	± 1.74	10.75	± 3.42	10.06	± 0.98	15.63	± 1.59	11.05	± 1
<b>Siliziumwafer HMDS</b>	26.83	± 1.81	-	-	-	-	-	-	13.98	± 2.18	-	-

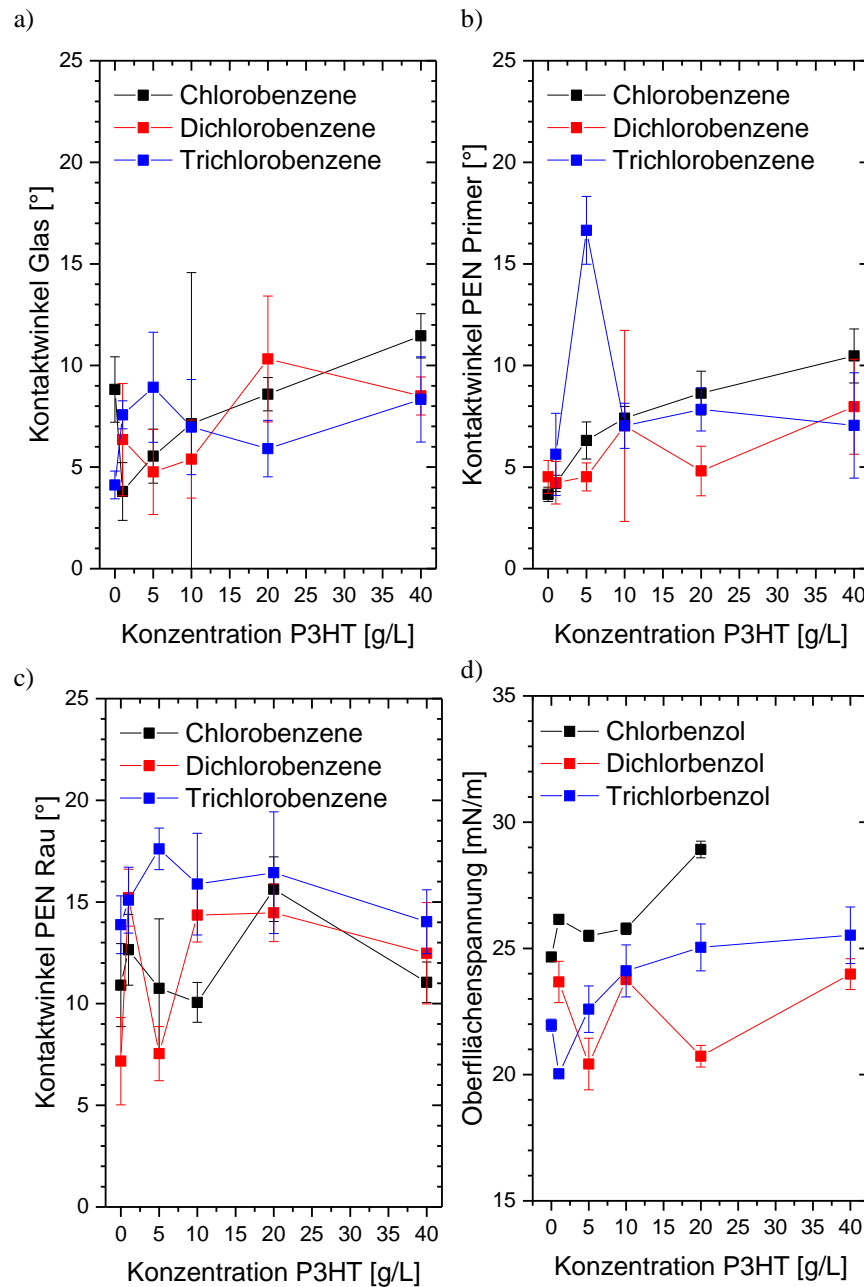
**Tabelle 5.7:** Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit variierender Konzentration in DCB auf verschiedenen Substraten.

Dichlorbenzol	Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]	
Konzentration P3HT	0 g/L		1 g/L		5 g/L		10 g/L		20 g/L		40 g/L	
Borofloat Ar-Plasma	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-
Borofloat O2-Plasma	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-
Borofloat	-	-	6.35	± 2.76	4.76	± 2.09	5.39	± 1.92	10.32	± 3.1	8.5	± 0.94
PEN Primer	4.52	± 0.81	4.23	± 1.05	4.52	± 0.69	7.03	± 4.7	4.81	± 1.22	7.97	± 2.34
PEN Rau	7.17	± 2.15	15.21	± 1.4	7.54	± 1.33	14.35	± 1.32	14.47	± 1.42	12.48	± 2.49
Siliziumwafer HMDS	34.92	± 1.16	-	-	-	-	-	-	21.11	± 0.89	-	-

**Tabelle 5.8:** Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit variierender Konzentration in TCB auf verschiedenen Substraten.

Trichlorbenzol	Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]		Kontaktwinkel [°]	
Konzentration P3HT	0 g/L		1 g/L		5 g/L		10 g/L		20 g/L		40 g/L	
Borofloat Ar-Plasma	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-
Borofloat O2-Plasma	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-	< 0°	-
Borofloat	4.12	± 0.68	7.57	± 0.69	8.93	± 2.71	6.97	± 2.34	5.91	± 1.39	8.33	± 2.1
PEN Primer	-	-	5.63	± 2.02	16.65	± 1.67	7.03	± 1.11	7.84	± 1.06	7.05	± 2.59
PEN Rau	13.88	± 1.42	15.09	± 1.62	17.61	± 1.02	15.88	± 2.5	16.44	± 2.99	14.03	± 1.57
Siliziumwafer HMDS	41.01	± 0.66	-	-	-	-	-	-	36.51	± 1.03	-	-

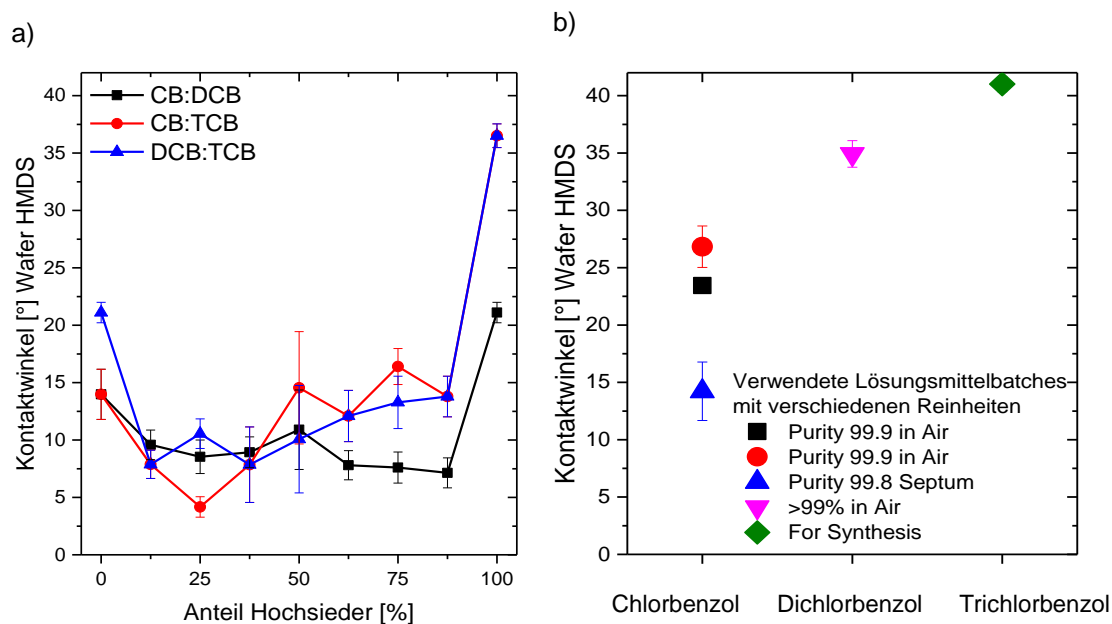
Vergleicht man die Oberflächenspannungen der Tinten mit P3HT aus CB, DCB und TCB bei verschiedenen Konzentrationen mit den gemessenen Kontaktwinkeln auf Glas, PEN Primer und PEN unbehandelt, liegen diese innerhalb eines Lösungsmittels unter Berücksichtigung des Fehlers gleichauf. Die größten Kontaktwinkel wurden auf der unbehandelten PEN-Seite gemessen, da hier die effektive Oberfläche durch die starke Rauheit vergrößert wird. Die gemessenen Kontaktwinkel für die P3HT-Tinten mit konstanter Konzentration von 20 g/L samt unterschiedlichen Lösungsmittelbestandteilen sind in Abbildung 5.10(a) dargestellt. Die Kontaktwinkel der gemischten Lösungsmittel aus/mit CB:DCB, CB:TCB und DCB:TCB bei einer Konzentration von 12.5 % aus höhersiedendem Lösungsmittel zeigen einen starken Abfall. Bei den Tinten CB:TCB und DCB:TCB erhöht sich der Kontaktwinkel ab einer 50 %igen Mischung mit zunehmender Konzentration des höher siedenden Lösungsmittels, während er bei CB:DCB kontinuierlich sinkt. Bei 100 % Hochsieder wird der Kontaktwinkel mehr als verdoppelt, im Vergleich zu 87.25 % Hochsieder in der Tinte. Dieses Kurvenverhalten kann mit der Oberflächenspannung der Tinten in Verbindung gebracht werden, da für alle Kontaktwinkelmessungen das gleiche Substrat verwendet wurde und dessen freie Oberflächenenergie sich nicht änderte. In Abbildung 5.9(d) sind die errechneten Oberflächenspannungen dieser Tinten aufgetragen. Hier zeigt sich ein ähnlicher Trend, wie bei den Kontaktwinkelmessungen. Da sich die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel nicht linear in den Mischungen verhalten, muss die Grenzfläche an Luft-Flüssigkeit durch die Kombination der zwei Lösungsmittel und P3HT beeinflusst werden.



**Abbildung 5.9:** Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit verschiedener Konzentration in CB, DCB und TCB auf (a) Glas, (b) PEN auf der vorbehandelten glatten Seite und (c) der rauhen unbehandelten Seite. (d) Berechnete Oberflächenspannungen der korrespondierenden Tinten mit der Hängenden-Tropfen-Methode.

Wie bereits in Abbildung 5.9(a-c) gezeigt, wird der Kontaktwinkel nur gering durch das gelöste P3HT beeinträchtigt und die reinen Lösungsmittelgemische in Abbildung 5.6(a) zeigen ebenfalls einen anderen Verlauf in ihrer Oberflächenspannung bei variierender Hochsiederkonzentration. Daraus kann man schließen, dass es erst bei der Kombination der verschiedenen Lösungsmittel mit P3HT zu diesem Phänomen kommt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass, obwohl alle drei Lösungsmittel P3HT gut lösen, P3HT an die Grenzfläche Luft-Flüssigkeit migriert und die Oberflächenspannung durch die Hexylkette der Polymerkette bestimmt wird.<sup>165</sup> Die Oberflächenspannung von reinem Hexan liegt bei 18 mN/m (25 °C), was auch bei

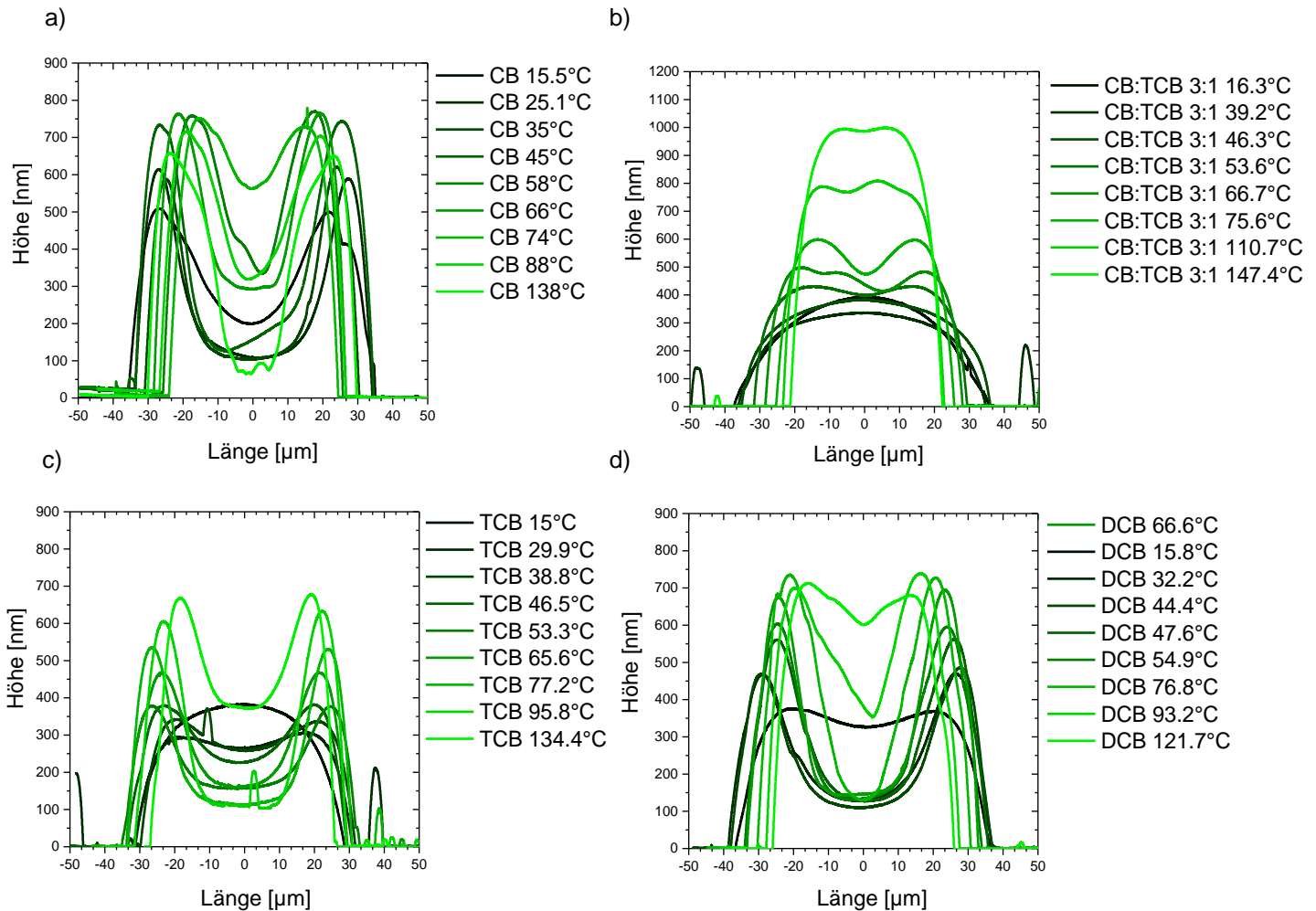
CB:DCB 3:1 und 1:3 für die P3HT-Tinte gemessen werden konnte. Darüber hinaus wurden verschiedene Reinheitsgrade für CB auf ihren Kontaktwinkel untersucht. Abbildung 5.10(b) zeigt die verwendeten Lösungsmittel dieses Experiments. Dabei wurden zwei Lösungsmittel mit 99.9 %iger Reinheit offen an der Luft gelagert und ein Lösungsmittel mit 99.8 %iger Reinheit verwendet, um den Kontaktwinkel auf einem HMDS behandelten Siliziumwafer zu bestimmen. Da bereits die geringste Konzentration oberflächenaktiver Materialien die Oberflächenspannung stark beeinflusst, zeigt sich dies deutlich in den unterschiedlichen Kontaktwinkeln von  $26.83 \pm 1.81^\circ$  für eine Reinheit von 99.9 % und  $14.22 \pm 2.55^\circ$  für eine Reinheit von 99.8 %. Dies zeigt auf wie sehr die Wahl des Lösungsmittels, des Lösungsmittelherstellers und die enthaltenen produktions- oder betriebsbedingten Verunreinigungen die Oberflächenspannungen und die entsprechenden Beschichtungseigenschaften beeinflussen.



**Abbildung 5.10:** Gemessene Kontaktwinkel (a) der reinen Lösungsmittelmischungen und (b) verschiedener Chargen der reinen Lösungsmittel auf einem hydrophoben Substrat.



## 5.3 Druckergebnisse – Einzelne Tropfen

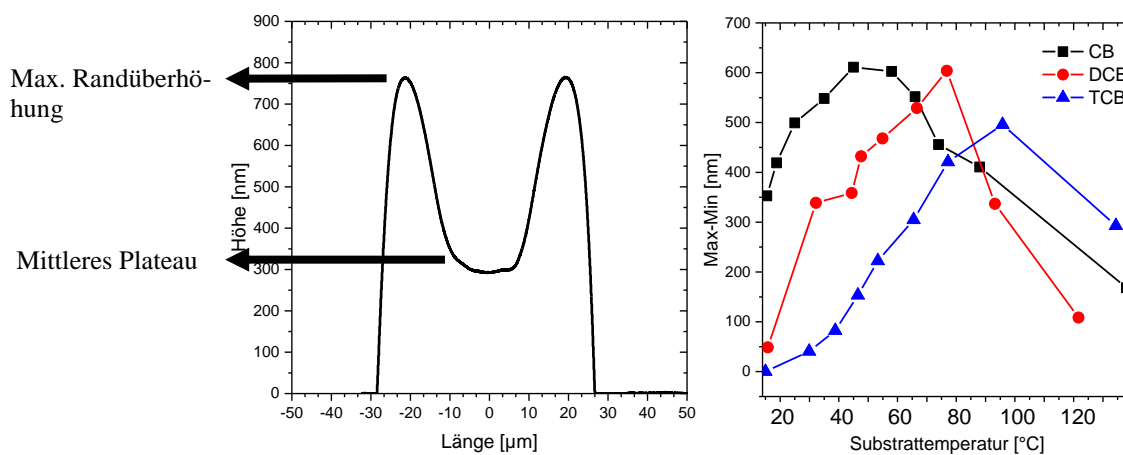


**Abbildung 5.11:** Höhenprofile gedruckter Einzeltropfen im Durchmesser von PMMA 150 g/L bei verschiedenen Temperaturen in (a) CB, (b) DCB, (c) TCB und (d) CB:TCB 3:1.

Bei gedruckten Funktionsmaterialien liegt die Herausforderung in der Reduktion unerwünschter Trocknungsphänomene. Dabei ist der Effekt der Randüberhöhung (Coffee-Ring) bei nicht absorbierenden Substraten für eine gedruckte Schicht ein weit verbreitetes Problem. Eine Möglichkeit dies zu unterbinden liegt darin, ein zweites Lösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt und einer geringen Verdampfungsrate als das Hauptlösungsmittel der bestehenden Tintenformulierung hinzuzufügen. Bereits geringe Konzentrationen können ausreichen, dem Coffee-Ring entgegenzuwirken. Für eine systematische Untersuchung dieses Phänomens wird die auf PMMA basierende Modelltinte (CB, DCB, TCB mit 150 g/L) aus dem vorherigen Kapitel verwendet. Es werden einzelne Tropfen mit einem nominellen Volumen von 10 pL mittels eines Druckkopfes auf ein temperiertes Plasma-Sauerstoff (5 min) behandelndes Glassubstrat mit einer Druckfrequenz von 5 kHz appliziert. Die Tinte wird vor dem Gebrauch unter Verwendung eines 0.45 μm PVDF Filters von Partikeln und Verunreinigungen befreit. Die Substrattemperatur der verschiedenen Tinten wird zwischen 15 °C bis 130 °C in ca. 10 K Schritten variiert. Die applizierten Tropfen werden anschließend im

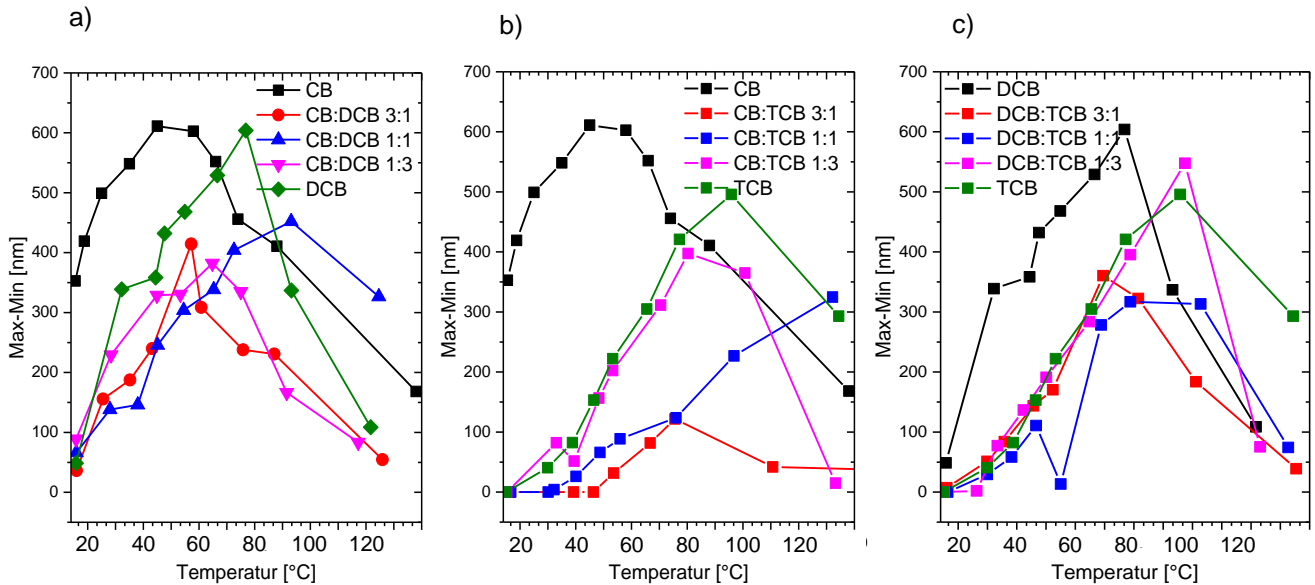
Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) für 12 h getrocknet, um verbliebenes Lösungsmittel aus der Schicht zu entfernen. Anschließend werden mindestens 5 einzelne Tropfen einer Druckserie mit einem Profilometer vermessen und der Mittelwert der entsprechenden Messgröße (Rauigkeit, lokale Maxima und Minima, Höhenprofil) gebildet. Die oben genannten Profilbilder sind entsprechende Einzelprofilaufnahmen und dienen der visuellen Darstellung für eine anschauliche Diskussion. Eine Auswahl einzelner vermessener Tropfenprofile der verschiedenen Tinten bei variierender Temperatur sind in Abbildung 5.11 aufgezeigt. Zur weiteren Betrachtung der Messreihen wird im folgenden Text die Differenz zwischen Coffee-Ring-Maximum und Coffee-Ring-Minimum als Qualitätsmerkmal für die Trocknungsuntersuchung herangezogen. Dabei bedeuten hohe Werte eine stark ausgeprägte Randüberhöhung, niedrige Werte eine geringe Randüberhöhung und 0 bedeutet keinen Coffee-Ring, wie z.B. in Abbildung 5.11(c) für die Messreihe DCB:TCB bei 15 °C Substrattemperatur.

Für die reinen Lösungsmittel wird jeweils eine Randüberhöhung gemessen, jedoch sinkt die Randüberhöhung  $CB > DCB > TCB$  mit steigendem Siedepunkt ( $132\text{ °C} < 179\text{ °C} < 213\text{ °C}$ ) wie in Abbildung 5.12 aufgetragen.



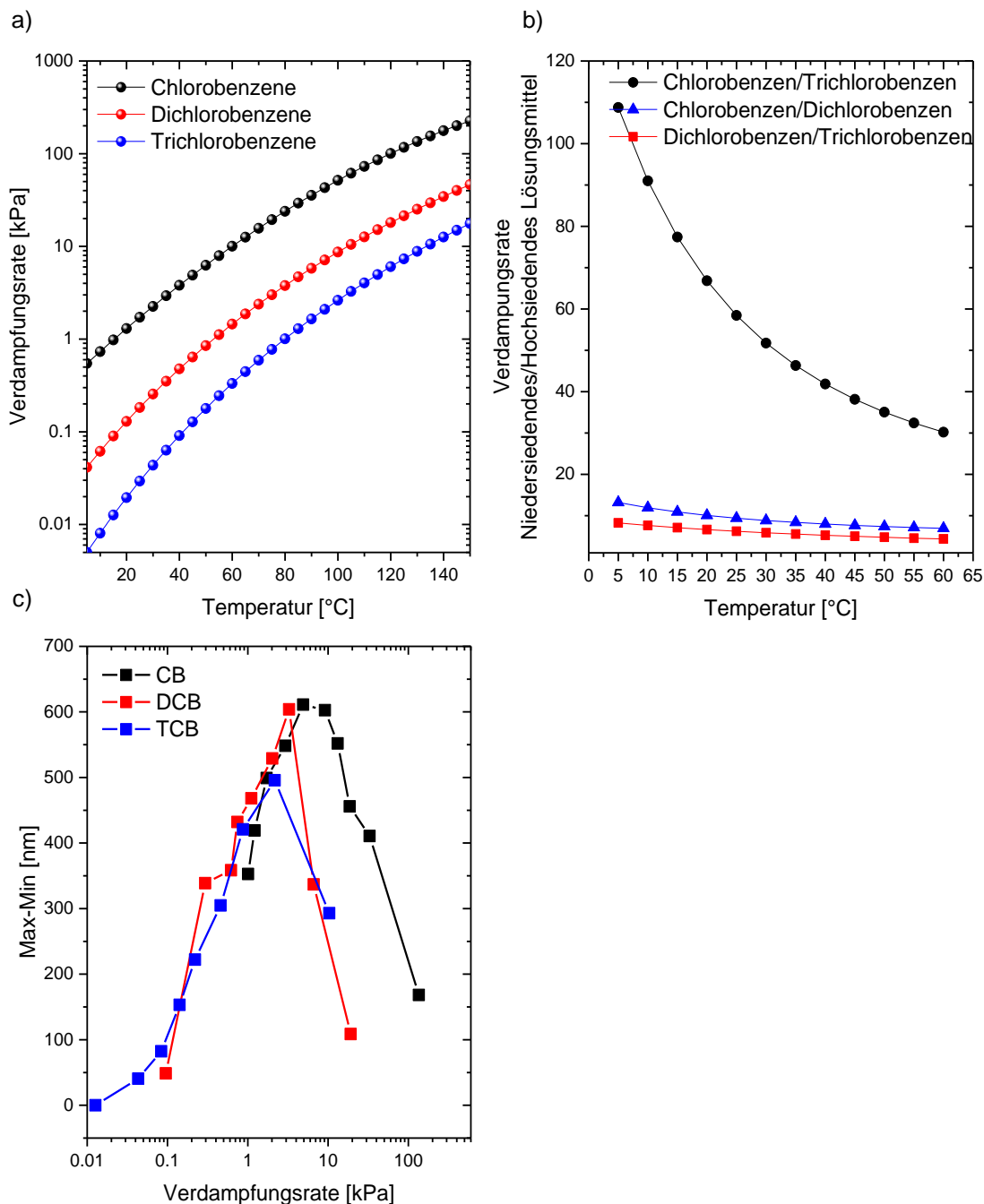
**Abbildung 5.12:** Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile der gedruckten Einzeltropfen aus CB, DCB und TCB mit PMMA 150 g/L bei verschiedenen Substrattemperaturen.

Die Oberflächenspannungen bleiben jedoch vergleichsweise konstant, wie in Abbildung 5.6(b) bereits gezeigt. In Abbildung 5.13(a-c) sind die Max-Min-Differenzen der verschiedenen Tintenmischungen über die Substrattemperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Mischungen den reinen Lösungsmitteln in der Qualität ihrer Coffee-Ring-Unterdrückung überlegen sind. Dabei weist die Tinte CB:TCB 3:1 eine außergewöhnlich gute Unterdrückung des Coffee-Rings auf. Für den gesamten Temperaturbereich in der Experimentreihe wird nur eine sehr geringe Randüberhöhung, nämlich maximal eine absolute Überhöhung von ca. 121 nm, gemessen. Dieses temperaturabhängige Ergebnis wird von keiner anderen Tintenzusammensetzung über so einen großen Temperaturbereich erreicht.



**Abbildung 5.13:** Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile gedruckter Einzeltropfen PMMA 150 g/L bei verschiedenen Substrattemperaturen aus (a) CB:DCB, (b) CB:TCB und (c) DCB:TCB.

Nach der Applizierung der Tropfen verdunstet das jeweilige Lösungsmittel abhängig von der Substrattemperatur und verhält sich proportional zu seiner Verdampfungsrate. Die literaturbekannten Verdampfungsrate über die Temperatur der Lösungsmittel sind in Abbildung 5.14(a) dargestellt.<sup>166</sup> Das Verhältnis von niedrig- zu hochsiedendem Lösungsmittel der reinen Lösungsmittel ist in Abbildung 5.14(b) eingetragen. Es wird deutlich ersichtlich, dass sich die Verdampfungsrate bei Raumtemperatur zu steigenden Temperaturen stark unterscheiden. Wie zu erwarten, sinkt mit steigendem Siedepunkt die Verdampfungsrate des jeweiligen Lösungsmittels. Steigende Verdampfungsrate führen zu höherem Materialfluss zum Tropfenrand hin, folglich zu einer Randerhöhung. Dabei sollten gleiche Verdampfungsrate, unabhängig vom Lösungsmittel, den gleichen Materialfluss hervorrufen. Das Verdampfungsrateverhältnis von CB zu TCB ist dabei besonders ausgeprägt. Um eine bessere Vergleichbarkeit und Untersuchung der verschiedenen reinen Lösungsmittel während des Trocknungsvorgangs zu bekommen, werden die Max-Min-Differenzen gegen die Verdampfungsrate der verschiedenen Lösungsmittel bei entsprechender Substrattemperatur aufgetragen, wie in Abbildung 5.14(c) dargestellt. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit, da gleiche Verdampfungsrate bei nahezu konstanter Oberflächenspannung der verschiedenen Lösungsmittel zu gleichen Konvektionsströmen zu den Ränder hin und somit zu gleichen Randüberhöhungen führen sollten.

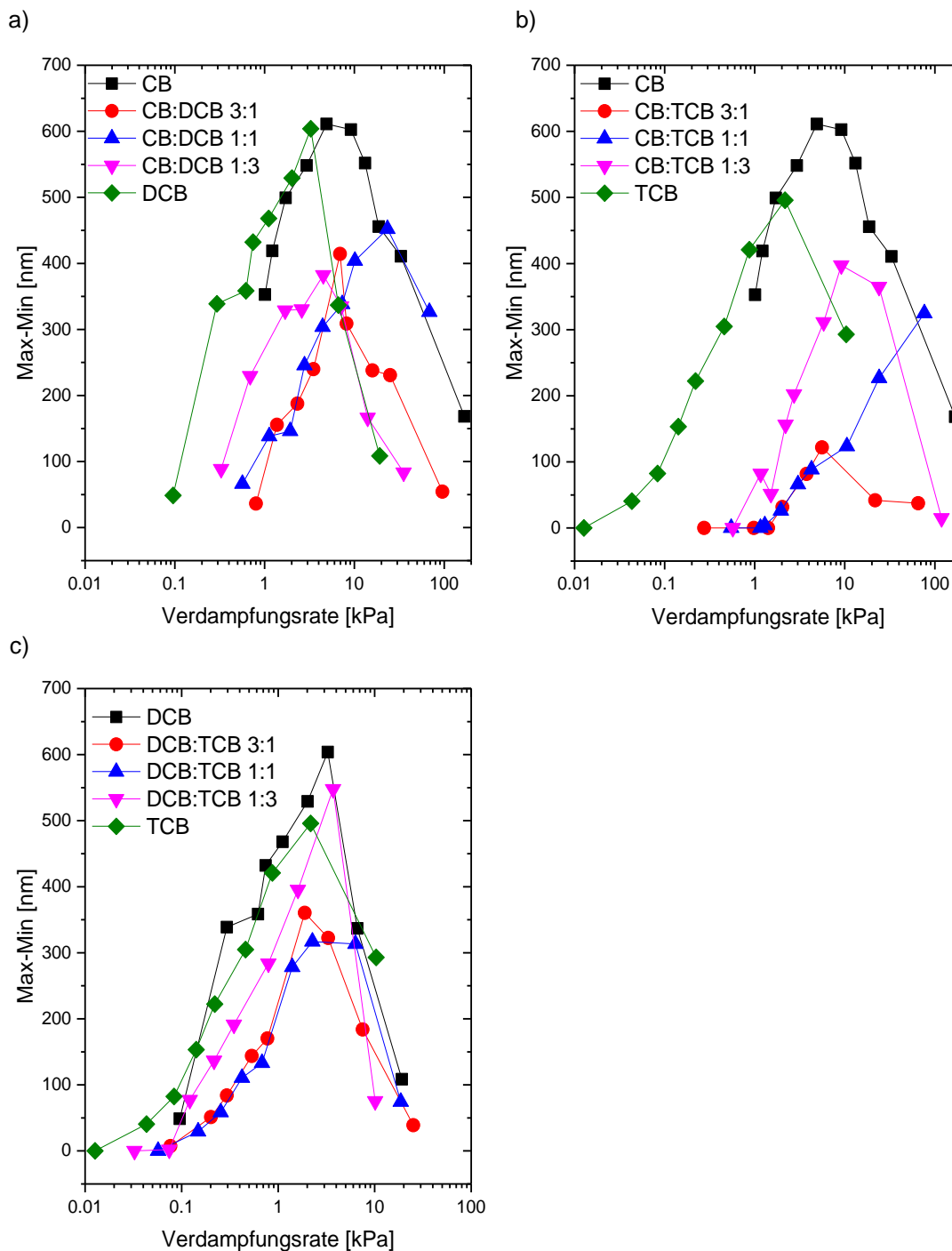


**Abbildung 5.14:** (a) Literaturbekannte Werte für die Verdampfungsrate von CB, DCB und TCB in Abhängigkeit zur Temperatur.<sup>166</sup> (b) Quotient der Verdampfungsraten der verschiedenen Lösungsmittel. (c) Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile der gedruckten Einzeltropfen PMMA 150 g/L mit den berechneten Verdampfungsraten bei entsprechenden Substrattemperaturen der einzelnen Lösungsmittel.

Die Annahme, dass die Oberflächenspannungen der Tinten über die fortschreitende Trocknung konstant bleiben, deckt sich mit den Ergebnissen in Abbildung 5.14(c). Der Verlauf der Max-Min-Differenzen fällt für die CB-, DCB- und TCB-Tinten zusammen und verstärkt die Annahme, dass die Randüberhöhungen von den individuellen Verdampfungsraten dominiert werden. Ein Abfall der Differenzen bei steigenden

Substrattemperaturen und die damit einhergehende erhöhte Verdampfungsrate, beschleunigen den Trocknungsprozess. Es kommt zu hochdynamischen Fluidbewegungen induziert durch erhöhte Konvektion. Der Tropfen wird durch die rasant fortschreitende Trocknung in seinem Bestreben, eine Gleichgewichtskonfiguration einzunehmen, gehemmt. Literaturbekannte Modelle sind hierfür nicht mehr heranziehbar, da solche auf Gleichgewichts-Systeme basieren. Vermutlich trocknet der frisch abgesetzte Tropfen, noch bevor sich die Flüssigkeit neu einstellen kann.

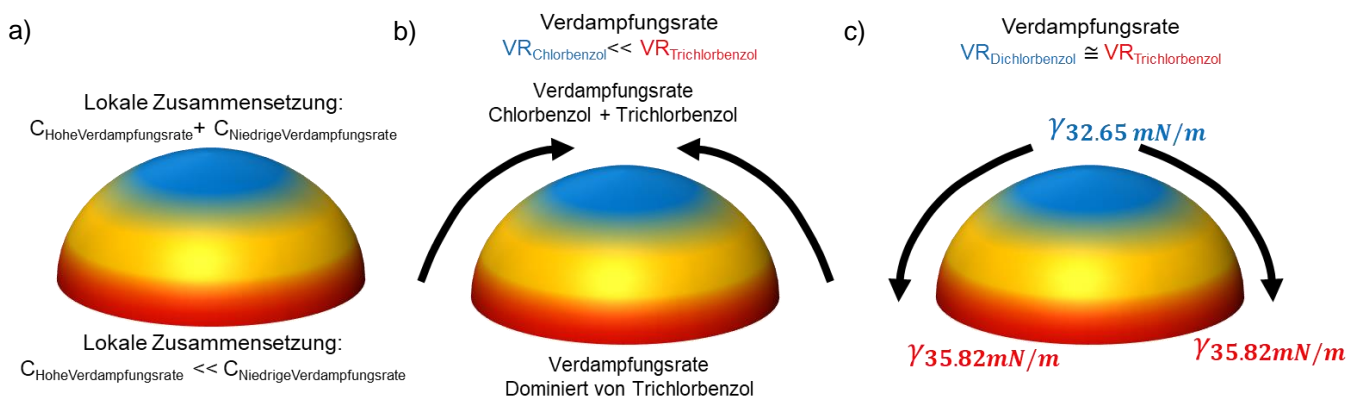
Mischungen dieser reinen Lösungsmitteltinten können als sehr vereinfachte Näherung idealer Mischungen angesehen werden. Dies bedeutet, dass ihre Verdampfungsraten als prozentuale Kombination ihrer Zusammensetzung in verschiedenen Tintenmischungen betrachtet werden können. Diese Annahme wird für die verschiedenen Tintenmischungen in Abbildung 5.15 dargestellt. Auch bei dieser Darstellung zeigt die Tintenmischung CB:TCB 3:1 wieder die beste Coffee-Ring-Unterdrückung. Nach dem Trend der reinen Lösungsmittel, dass hohe Siedepunkte und niedrige Verdampfungsraten eine Coffee-Ring-Unterdrückung begünstigen, hätte man für die Mischung der zwei höhersiedenden Lösungsmittel DCB und TCB die geringste Differenz erwarten können. Dies deckt sich jedoch nicht mit den gemessenen Ergebnissen.



**Abbildung 5.15:** Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile der gedruckten Einzeltropfen PMMA 150 g/L in Abhängigkeit linearer Kombinationen einzelner Verdampfungsraten der Lösungsmittelmischungen bei variierender Substrattemperatur für (a) CB:DCB, (b) CB:TCB und (c) DCB:TCB.

Eine mögliche Ursache liegt in den starken Differenzen der Verdampfungsraten der einzelnen Lösungsmittel. Im Gegensatz zu den gleichgewichtsbasierenden Modellbeschreibungen für Trocknungseffekte, unterliegt unser System starken dynamischen Prozessen. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist in unserem Fall um Größenordnungen verschoben. Ein Tropfen mit ca. 10 pL nimmt einen Durchmesser von

ca.  $60\mu\text{m}$  ein. Untersuchungen zu Trocknungseffekten, wie dem Marangoni-Fluss, werden mit mL und Tropfen mit mehreren mm Durchmesser durchgeführt. Dementsprechend sind die zeitaufgelösten und geometrischen Faktoren grundlegend verschieden. In unserem Fall wird auf Grund des großen Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen eine deutlich schnellere Trocknung mit entsprechendem Tintenfluss erwartet. Die Verdampfungsraten und der damit zusammenhängende Volumenstrom dominieren das gesamte System. Bei fortschreitender Trocknung reichert sich das hochsiedende Lösungsmittel durch die stärkere Verdampfung am Rand vermehrt an und bestimmt dessen Verdampfungsrate, wie in Abbildung 5.16(a) schematisch skizziert. Das Tropfeninnere besitzt nun die höhere Verdampfungsrate, da hier noch niedrig siedendes Lösungsmittel enthalten ist und somit ein nach innen gerichteter Volumenstrom entstehen kann, siehe Abbildung 5.16(b). Dies ist jedoch nur der Fall, wenn sich die Verdampfungsraten von Hochsiedern und Niedersiedern deutlich unterscheiden, wie es im Fall bei CB und TCB ist. Die Flüssigkeit befindet sich permanent in einem dynamischen Prozess und Oberflächenspannungsvolumenströme, die in einem Gleichgewichtszustand erwartet werden, sind unterbunden. Weshalb das System CB:TCB 3:1 über größere Temperaturbereiche eine gute Minimierung der Randüberhöhung zeigt, kann damit erklärt werden, da selbst hier bei hohen Temperaturen eine große Differenz für die Verdampfungsraten gilt und somit die Triebkraft für eine Coffee-Ring-Unterbindung aufrecht erhalten bleibt. Die DCB:TCB Mischungen weisen im Vergleich zu CB:TCB deutlich geringere Verdampfungsratenunterschiede auf. Somit ist auch die Trocknungsgeschwindigkeit vergleichsweise herabgesetzt und das System hat mehr Zeit, sich in einen Gleichgewichtszustand zu überführen. Unter diesen Umständen kann nun auch wieder der Marangoni-Effekt greifen. Bei der fortlaufenden Trocknung kommt es zur lokalen Konzentrationsänderungen der Lösungsmittel, dadurch bedingt auch zu Oberflächenspannungsgradienten. Tinte fließt vom Bereich mit geringerer Oberflächenspannung zum Bereich mit höherer Oberflächenspannung, sprich vom Tropfeninneren zum Tropfenrand. Dies entspricht einer im Uhrzeigersinn gerichteten Marangoni-Strömung und verstärkt somit den Coffee-Ring, was sich mit den experimentell ermittelten Daten deckt. Dies ist in Abbildung 5.16(c) schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Schematische Darstellung eines einzelnen Tropfens mit (a) einem idealisierten Zweilösungsmittelsystem. (b) Schematische Darstellung der lokalen Zusammensetzung für einen CB:TCB Tropfen bei fortschreitender Trocknung und deren Einfluss auf die einzelnen Verdampfungsraten am Rand und im Inneren des Tropfens. (c) Schematische Darstellung der lokalen Oberflächenspannungsänderung bei CB:TCB und einem Marangoni-Materialfluss vom Tropfeninneren zum Tropfenrand auf Grund des Oberflächengradienten.

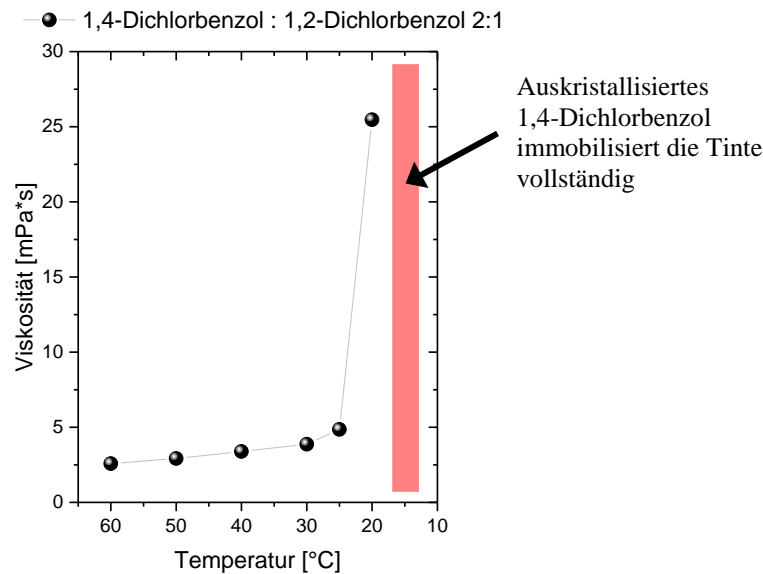
## 5.4 Phasenübergänge in Tintensystemen

Eine Möglichkeit, die oben diskutierten komplexen Effekte von lösungsmittelbasierenden Tinten zu umgehen, besteht in der Verwendung von Tinten, die während des Druckprozesses einen Phasenübergang von flüssig zu fest erfahren. Dies wird sich beim *Hot-Melt* Tintenstrahldruckverfahren zu Nutze gemacht. Die Tinte besteht dabei meist aus einem Wachs, welches oberhalb seiner Schmelztemperatur verdrückt wird. Das zu bedruckende Substrat besitzt eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, welches zum sofortigen Erstarren des gedruckten Wachstropfens auf dem Substrat führt. Dabei entspricht das Volumen des applizierten Tropfens zu 100% dem Volumen des Tropfens auf dem Substrat.<sup>18,167,168</sup> Diese Tintensysteme sind jedoch für eine direkte Verwendung zur Applizierung von organischen Halbleitermaterialien ungeeignet, da die Halbleitermaterialien in den verwendeten Tintenmaterialien absolut unlöslich sind.

Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl an organischen Materialien, die einen Phasenübergang bei Raumtemperatur besitzen und in der Lage sind, die organischen Halbleitermaterialien zu lösen. Ein Beispiel dafür ist 1,4-Dichlorbenzol, welches einen Schmelzpunkt von 53 °C und einen Siedepunkt von 174 °C besitzt.<sup>169</sup> Auf Grund seines aromatischen Charakters ist es in der Lage die meisten organischen Halbleiter zu lösen, wie sein chemisches Gegenstück 1,2-Dichlorbenzol.

Bei der Verwendung von 1,4-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol im Verhältnis 2:1 als Lösungsmittelkombination, zum Gebrauch als Tinte für organische Halbleitermaterialien, konnte in einer temperaturabhängigen Viskositätsmessung ein Phasenübergang beobachtet werden. Wie in Abbildung 5.17 dargestellt, ist bei der Viskositätsmessung bei 20 °C ein Anstieg der Viskosität zu verzeichnen und eine vollständige Verfestigung und Immobilisierung der Tinte bei 15 °C. Dies zeigt, dass auch aromatische Lösungsmittel mit einem Phasenübergang für organische Halbleiterpolymere verwendet werden können. Für eine Anwendung in Druckprozessen bedeutet dies, dass mit Phasenübergängen Probleme bei der Trocknung umgangen werden können. Das erstarrte Lösungsmittel kann auf Grund seiner niedrigen Siedetemperatur über eine Vakuumtrocknung aus der festen Schicht heraussublimiert werden. Dadurch bleibt eine reine Halbleiterschicht zurück.

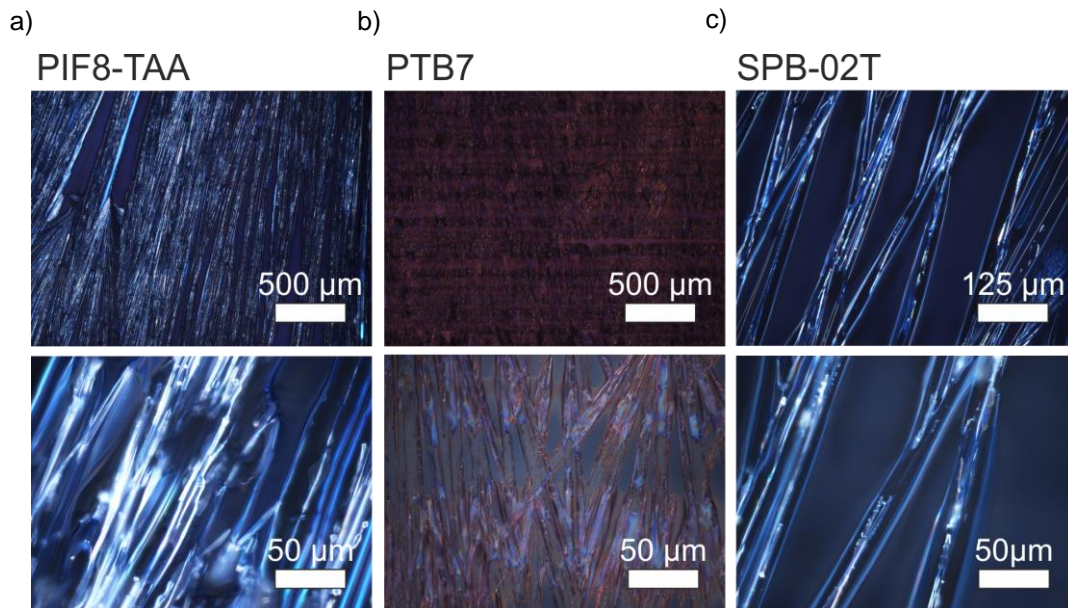




**Abbildung 5.17:** Gemessene Viskosität einer 1,4- : 1,2-Dichlorbenzol 2:1 Lösung in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen. Der rote Bereich markiert den Messbereich, bei dem die Lösung bereits verfestigt war.

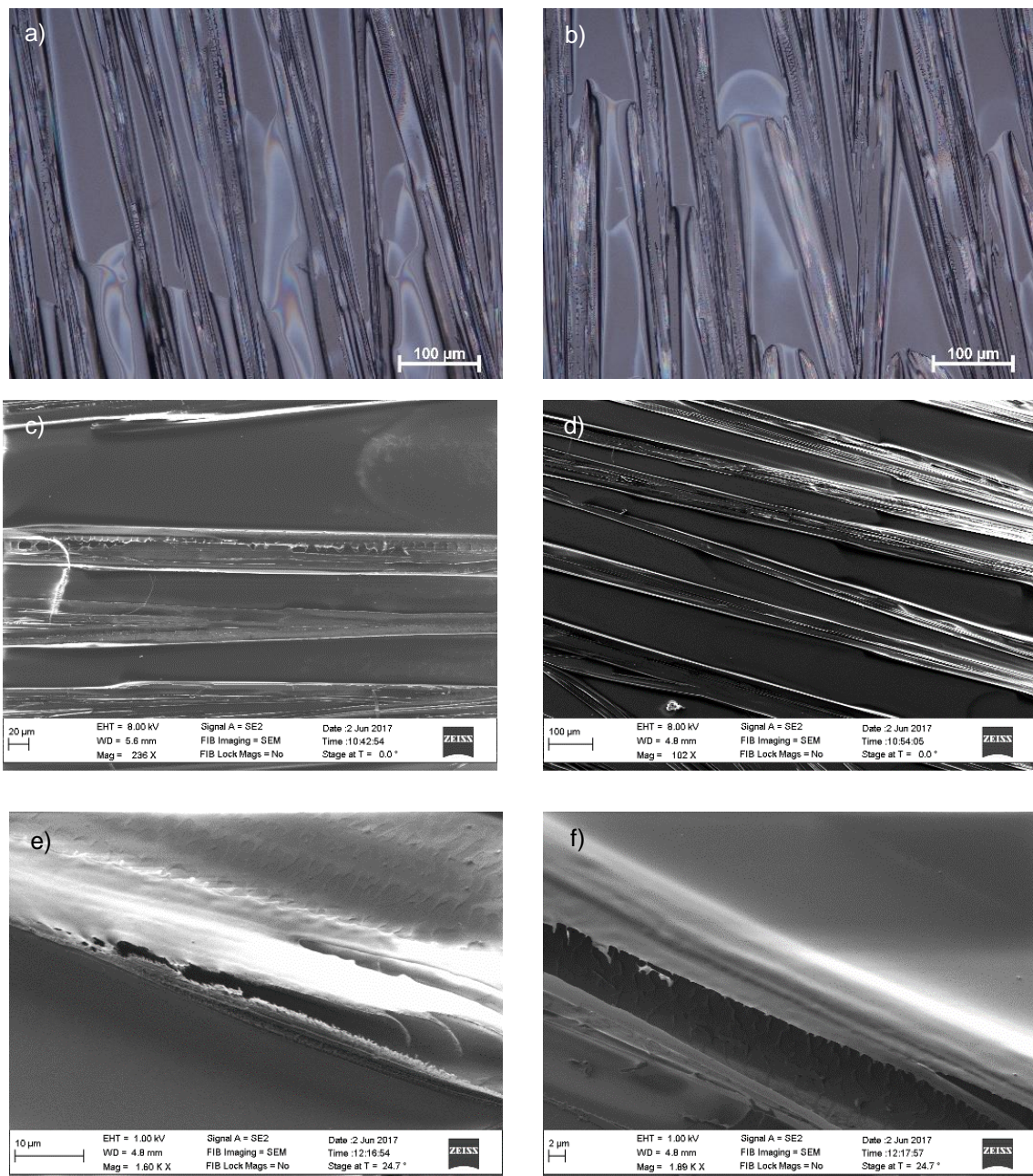
Ein in der Literatur verwendetes aromatisches festes Lösungsmittel zur Herstellung von organischen Halbleiterschichten ist 1,3,5-Trichlorbenzol. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 63 °C und einen Siedepunkt von 209 °C.<sup>170</sup> Müller et al. zeigten mit einem Schleuderbeschichtungsprozess, dass durch 1,3,5-TCB gelöst in Chlorbenzol, neben P3HT auch andere Halbleitermaterialien flüssig prozessiert werden können und sich in epitaktisch aufgewachsenen anisotropen Sphärolithen anordnen.<sup>56</sup> Dies lässt vermuten, dass Tinten, basierend auf 1,3,5-TCB, ebenfalls zur Verwendung im Tintenstrahldruck geeignet sind.

Erste Druckversuche einer Tinte bestehend aus Chlorbenzol als Trägerlösungsmittel und 1,3,5-TCB im Verhältnis 1:0.22 mit verschiedenen organischen Halbleiterpolymeren wurden durchgeführt: PTAA (Transistormaterial), PIF8-TAA (Verwendung in OFETs und Transportschichten), PTB7 (ein Absorbermaterial für organische Solarzellen) und SPB-02T (polymerbasierender Emitter für OLEDs). Die dabei entstandenen Schichten unterschieden sich grundsätzlich in ihrem Erscheinungsbild von den Schichten, die ohne 1,3,5-TCB gedruckt wurden. Es handelt sich um Faserstrukturen mit ausgeprägter Doppelbrechung bei kreuzpolarisierten Mikroskopaufnahmen, wie in Abbildung 5.18 für PIF8-TAA, PTB7 und SPB-02T gezeigt wird. Der Durchmesser entspricht den Fasern von Müller et al., welche bei Tropfenguss-Experimenten erhalten wurden. Jedoch mit dem Unterschied, dass die Fasern keinerlei Orientierung zueinander aufweisen.



**Abbildung 5.18:** Kreuzpolarisierte Mikroskopaufnahmen gedruckter halbleitender Polymerfilme mit einem CB:TCB-Verhältnis von 1:0.22 (a) Poly[[2,4-dimethylphenyl)imino]-1,4-phenylen(6,12-dihydro-6,6,12,12-tetraoctylindeno[1,2-b]fluoren-2,8-diyl)-1,4-phenylen] (PIF8-TAA mit  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Merck) (b) Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl}{3-fluor-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophendiyl}) (PTB7 mit  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1-Materialien) und (c) SPB-02T (lichtemittierendes Polymer „SuperBlue“ mit  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Merck).

Die hochauflösenden REM-Aufnahmen der PTAA-Schichten zeigen Fasern mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Fasern innen hohl sind und nach oben hin geöffnet. Diese hohle Struktur der Halbleiterpolymerfasern wurde bisher in keiner wissenschaftlichen Arbeit vorgestellt und daher folglich auch nicht auf ihre Eigenschaften charakterisiert. Die Doppelbrechung in den Aufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren deutet darauf hin, dass es auch hier zu epitaktisch aufgewachsenen Polymerketten gekommen ist. Die folgenden Kapitel werden sich mit der Herstellung und Charakterisierung der Faserbildung aus einem Tintenstrahlruckprozess, der Fasermorphologie und der damit zusammenhängenden opto-elektronischen Eigenschaften beschäftigen.



**Abbildung 5.19:** (a,b) Licht- und (e-f) Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von gedruckten PTAA Fasern (20 g/L, CB:TCB 1:0.22, 30°C Substrattemperatur, 2 Düsen, 20 µm) auf einem Siliziumwafer.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die verschiedenen Tintenkomponenten auf ihren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften sowie der daraus resultierenden Schichtbildung auf ein bestimmtes Substrat untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass das bestehende HSP-Modell zur Bestimmung der Löslichkeit eines Ma-

terials für organische Halbleiterpolymere lediglich für erste Näherungen verwendet werden kann. Die beschränkte Auswahl an verwendbaren aromatischen Lösungsmitteln grenzt dieses Vorhersageverfahren deutlich ein. Durch die reine qualitative Untersuchung der Löslichkeit können konzentrationsabhängige Gelierungsprozesse der Polymere nicht vorhergesagt werden. Geliert sind sie nicht für eine weitere Flüssigprozessierung verwendbar.

Darüber hinaus konnte dargestellt werden, dass die Konzentration und die Art des Polymers mit der entsprechenden Löslichkeit nicht-newtonische Eigenschaften hervorrufen können. Die stark scherratenabhängige Viskosität einer Superyellow Lösung in Toluol konnte als Ursache für die fehlende Verdruckbarkeit im Tintenstrahldruck identifiziert werden. Zusätzlich konnten der Einfluss von P3HT und PMMA auf die Oberflächenspannungen und Kontaktwinkel von Tintensystemen, bestehend aus CB, DCB, TCB und Mischungen daraus, gemessen werden. In Abhängigkeit der Konzentration und der Art der Polymere konnte beobachtet werden, wie sich die Oberflächenspannungen drastisch änderten. Im Falle des PMMA wurden trotz der verschiedenen Lösungsmittel einheitliche Werte für die Oberflächenspannung bestimmt. Dies legt nahe, dass das gelöste PMMA-Molekül in der vorliegenden Konzentration die Grenzfläche zwischen Tinte und Luft manipuliert und dominiert. Die eigentlichen Lösungsmittelmoleküle spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle. Die gemessene Minderung der Oberflächenspannung für P3HT-Lösungen kann dementsprechend ebenfalls auf die Grenzflächenaktivität des P3HT-Moleküls zurückgeführt werden. Eine mögliche Ursache für die Grenzflächenaktivität kann in beiden Fällen die Alkyl-Seitenkette sein, welche auf Grund ihres inhärent unpolaren chemischen Charakters aus der flüssigen Phase an die Luftgrenzfläche migriert und somit ein energieärmerer Zustand für das Tintensystem erreicht wird.

Die Topographiecharakterisierung einzeln abgesetzter PMMA-Tintentropfen bei verschiedenen Substrattemperaturen mit dem Tintenstrahldruck, diente zur Analyse der wirkenden Trocknungseffekte, welche in der Applizierung von Dünnschichtfilmen eine große Herausforderung darstellen. Dabei wurde innerhalb der verwendeten Experimentparameter beobachtet, dass die größte Triebkraft für die Ausbildung des Coffee-Rings und der damit einhergehenden Randüberhöhung der Polymerschicht die Verdampfungsrate der verschiedenen Tintenkomponenten war. Da auf Grund des geringen Tropfenvolumens von lediglich 10 pL das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche für den entstehenden Nassfilm extrem groß ist, kommt es in kürzester Zeit zur vollständigen Verdampfung der Lösungsmittel. Es handelt sich folglich um ein hochdynamisches System, auf welches die literaturbekannten äquilibriumsbasierenden Modelle des Marangoni-Flusses nicht korrekt anwendbar sind.

Die Verdampfungsraten von CB zu TCB unterscheiden sich um eine Größenordnung und bestimmen während der fortlaufenden Trocknung, hervorgerufen durch die lokal vorherrschenden Verdampfungsraten, den Materialfluss. Die Minimierung der Randüberhöhung über eine große Substrattemperaturspanne für das Tintensystem CB:TCB 3:1 konnte somit nur durch verdampfungsbestimmten Materialfluss erklärt werden, da die lokal auftretenden Oberflächenspannungsgradienten und der daraus resultierende Marangoni-Fluss ein gegenteiliges Ergebnis vorhersagen würden.

Um die schwer kalkulierbaren tintensystemspezifischen und prozessabhängigen Trocknungseffekte zu umgehen, wurde ein Tintensystem mit temperaturabhängigem Phasenübergang getestet, welches sich nach der Applizierung verfestigt und auf dem Substrat immobilisiert. Das dabei verwendete aromatische Lösungsmittel mit einem Phasenübergang bei Raumtemperatur war 1,4-DCB und 1,3,5-TCB, die das notwendige Lösungsvermögen von organischen Halbleiterpolymeren mitbringen. Die dabei entstandenen Schichten zeigten hohle Faserstrukturen mit Doppelbrechungseffekten, welche eine neuartige Herstellungsmethode und Materialkonfiguration darstellen, deren weitere Untersuchung Gegenstand der nachfolgenden Kapitel sind.

## 6 Orientierte Halbleiterpolymere mittels Tintenstrahldruck

In diesem Kapitel soll die grundsätzliche Verwendung von aromatischen Molekülen für einen Phasenübergang während des Tintenstrahldrucks vorgestellt werden. Dabei wird auf den aktuellen wissenschaftlichen Stand der Technik eingegangen, um anisotrope Eigenschaften in organischen Halbleiterschichten hervorzuheben. Es wird ein Tintenstrahlprozess in 6.2 eingeführt und dessen Einflüsse auf gedruckte Schichten von P3HT in Kapitel 6.2.2 dargestellt. Darüber hinaus werden die Schichten mittels UV-Vis-Absorptionsmessungen (6.2.2.1), IR-Spektroskopie (6.2.2.2), GIWAXS (6.2.2.3), REM, AFM (6.2.2.4) und in elektrischen Bauteilen charakterisiert (6.2.2.5).

### 6.1 Stand der Technik

In der Literatur wurden viele Studien über organische Halbleitermaterialien veröffentlicht, die aus der Gasphase abgeschiedene organische Kristalle bilden. Heute besteht ein großes Interesse an den flüssigprozessierbaren Abscheidungstechniken.<sup>171–174</sup> Während die ersten Rekord-Mobilitäten für gasphasenprozessierte Einkristalle publiziert wurden, verbesserten sich die Bauteileigenschaften aus der Flüssigphasenabscheidung enorm.<sup>175–178</sup> Neue Syntheserouten und grundlegendes Verständnis für Moleküldesign, ermöglichten neue organische Halbleiter hervorzubringen, wobei die Aufklärung der Dünnschichtfilme im Hinblick auf ihre Morphologie und molekulare Ausrichtung zu einer stetig verbesserten Schichtkontrolle und den resultierenden opto-elektrischen Bauteileigenschaften führte.<sup>26,177,179,180</sup> Häufig verwendete Beschichtungstechniken für organische Halbleiterdünnschichten sind *dropcasting*, *spincoating*, *dipcoating*, *zone casting*, *slot die coating*, *blade coating* und *solution shearing*.<sup>29,47,53,55,56,81,91,181–190</sup> Alle diese Beschichtungsmethoden dienen der Herstellung eines Dünnschichtfilms mit einer definierten, reproduzierbaren Schichtdicke (meist im Nanometerbereich) und einer kontrollierten Molekülmorphologie. Es sind damit keine strukturierten Auftragsungen möglich. Definierte Strukturen müssen erst durch nachfolgende Prozesse erreicht werden, wie z.B. Photolithographie. Beim Digitaldrucken handelt es sich um eine strukturbasierte Applizierungstechnik, bei der ein beliebiges abzubildendes Muster mit entsprechender Schichtdicke aufgebracht werden kann.<sup>120,191–193</sup>

Die gedruckte flexible organische Elektronik ist seit vielen Jahren Schwerpunkt akademischer und industrieller Forschung. Grundlage hierfür ist unter anderem die steigende Verfügbarkeit unterschiedlicher organischer Halbleiterpolymere, welche eine günstige Flüssigprozessierung für opto-elektronische Komponenten und Bauteile versprechen. Dabei spielt die Ausrichtung und Orientierung dieser Polymere auf der Substratoberfläche eine wichtige Rolle, um die Bauteileigenschaften zu verstehen. Polymere besitzen intrinsische anisotrope Eigenschaften, entsprechend ihres anspruchsvollen und wiederholenden Moleküldesigns. Dabei ist die Orientierung des Polymers zur Substratoberfläche und die makroskopische Ausrichtung der Polymerketten zueinander zu unterscheiden. Während sich z.B. kristalline Ebenen parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche bilden können, werden auch die entsprechenden Ladungsträgertransportmechanismen von dieser Ausrichtung beeinflusst. Das Gleiche gilt auch für die Ausrichtung der Polymerkette, da der Ladungstransport entlang der Polymerkette, aber auch über die Wechselwirkung der ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Systeme erfolgen kann. Entsprechend können sich elektrische und optische Eigenschaften von organischen Dünnschichten stark unterscheiden, wenn ihnen eine unterschiedliche Morphologie innewohnt, die durch verschiedene Abscheidungsparameter leicht, gegebenenfalls unabsichtlich, zu beeinflussen ist. Daher ist sowohl eine reproduzierbare nanoskopische, als auch eine makroskopische

Ausrichtung und Orientierung von Halbleiterpolymeren unabhängig von der Beschaffenheit der Substratoberflächeneigenschaften, Gegenstand aktueller Forschung, um die Anforderungen der industriellen Anwendung für die gedruckte Elektronik zu erfüllen.<sup>194–196</sup>

### 6.1.1 Kristallisationsmittel

Eine Möglichkeit, organische Halbleiter auch makroskopisch auszurichten, ist Epitaxie. Dabei wächst mindestens eine Kristallisationsebene eines aufwachsenden Kristalls auf einer oder mehreren Kristallausrichtungen der Substratoberfläche auf. Diese Methode wird im großen Maßstab für die Siliziumhalbleiterbauteilherstellung verwendet. Eine Möglichkeit, diese Methodik auf die flüssigprozessierbare organische Elektronik großflächig orientierter Halbleiterschichten anzuwenden, besteht in der Verwendung verschiedener kristalliner Oberflächen, wie anorganische Substrate wie NaCl oder KCl, aromatischer Molekülkristalle, ausgerichteter Polymere oder unlöslicher aromatischer Salze.

Epitaxie von Polymeren wurde erstmals an Polyofinen von Willems und Fischer in den 1950er Jahren untersucht.<sup>197–199</sup> Weitere Grundlagen für Polymerepitaxie wurde von Lotz und Wittmann Ende der 80er Jahre geschaffen.<sup>55,186,187</sup> Das erste epitaktische Aufwachsen eines Halbleiterpolymers, P3HT, mit dem aromatischen Kristallisationsmittel 1,3,5-Trichlorobenzol, wurde von Brinkmann und Wittmann 2006 veröffentlicht.<sup>53</sup> Grundlage für die Herstellung der gerichteten Schichten war das Kristallisationsmittel 1,3,5-TCB, welches einen Schmelzpunkt von 63 °C besitzt und somit bei Raumtemperatur als organisch-kristallines Substrat für Epitaxie dienen kann. Gleichzeitig ist es in der Lage bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur erfolgreich organische Halbleiter aufzulösen. Getrocknete Schichten von P3HT auf einem Glassubstrat, wurden hierfür mit dem Feststoff 1,3,5-TCB bestreut und mit einem zusätzlichen Glassubstrat bedeckt erhitzt, sodass sich P3HT zwischen den Glassubstraten in 1,3,5-TCB auflöst. Beim graduellen Abkühlen dieser Proben kristallisierte 1,3,5-TCB entlang des Temperaturgradienten aus und hinterlässt nach dem Entfernen durch Sublimation im Vakuum eine großflächig hochgeordnete P3HT-Schicht mit anisotropen Filmeigenschaften. Die Ausrichtung von P3HT auf 1,3,5-TCB wird mit der eindimensionalen Epitaxie der TCB-Kristallstapelung erklärt, die sehr genau mit der periodischen Wiederholungslänge der Hexythiophen-Monomereinheit übereinstimmt.

Müller et al. setzten 1,3,5-TCB als Erstes in einer flüssigprozessierbaren Tinte ein.<sup>56</sup> Dabei nutzten sie verschiedene Halbleiterpolymere wie z.B. P3BT, P3HT, PCBM, PFO, P8BT in CB und 1,3,5-TCB. Ab einer gewissen Mindestkonzentration des Kristallisationsmittels konnten sie sphärolithisch orientierte Polymerschichten mittels Schleuderbeschichtung erhalten. Die Schichten zeigten deutliche optische anisotrope Eigenschaften. Röntgenstrahlstreuungsexperimente belegten eine nanoskopische Materialausrichtung in bis zu zentimetergroßen Flächen. Müller et al. zeigten, dass zu niedrige Konzentrationen des Kristallisationsmittels zu keinen gerichteten Schichten führte, während der fortschreitenden Trocknung verdampfen die Lösungsmittel, wichtig hierbei ist, dass 1,3,5-TCB nach CB verdampft und auskristallisieren kann, welches dann als Substrat für das epitaktische aufwachsende Halbleitermaterial dient und Halbleiterfasern bildet.

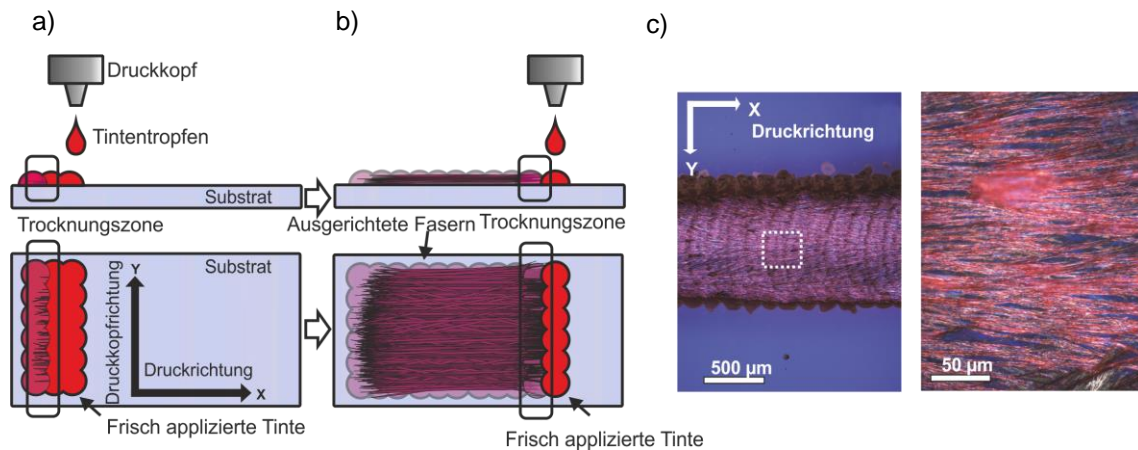
In diesem Kapitel dient CB als Lösungsmittel für 1,3,5-TCB, P3HT und PIF8-TAA als Halbleiterpolymermaterialien. Die Konzentration des Kristallisationsmittels wird in den Experimenten variiert, die Halbleiterkonzentration bleibt jedoch konstant bei 20 g/L Lösungsmittelgemisch. Es werden die Prozessparameter Druckgeschwindigkeit in Druckkopf- und Druckrichtung sowie Substrattemperatur mit der zusammenhängenden Tintentrocknung untersucht. Ebenfalls werden die Nassfilmschichtdicken als Funktion der Auflösung analysiert, wobei ein geringerer Tropfenabstand zu einem höheren Nassfilm führt, infolgedessen zu dickeren Schichten. In den zwei folgenden Kapiteln wird weiterhin zwischen flächigem und Liniendruck unterschieden.

## 6.2 Flächig orientierte Fasern

In diesem Abschnitt wird die kontrollierte Abscheidung von hoch ausgerichteten P3HT-Fasern durch Tintenstrahldruck vorgestellt. Die Funktionstinte besteht aus dem Kristallisationsmittel 1,3,5-Trichlorbenzol (1,3,5-TCB), dem Trägerlösungsmittel CB und dem halbleitenden Polymer P3HT. Das Tintenstrahldruckverfahren wurde so konzipiert, dass die Trocknungszone in Druckrichtung wandert, wodurch das 1,3,5-TCB aus der Lösung herauskristallisiert und die P3HT-Ketten gezwungen werden, sich in Druckrichtung auszurichten. Die Filme werden in beliebiger Form auf eine Vielzahl von Substraten aufgebracht und demonstrieren so die volle Designfreiheit, die für die digitale Fertigung zukünftiger integrierter Schaltungen erforderlich ist. Es wird durch optische und strukturelle Untersuchungen gezeigt, dass P3HT in einer nicht-trivialen Röhren-Struktur mit der langen Molekularachse in Faserrichtung angeordnet ist, während sich die kurze Achse radial verteilt. Diese Anordnung führt zu einer Vervierfachung der Feldeffektmobilität entlang der Faserrichtung im Vergleich zur isotropen gedruckten Referenz.

### 6.2.1 Tintenstrahlgedruckte Fasern

Im folgenden Kapitel wird ein Einstufenprozess zur Bildung hochorientierter P3HT-Fasern mit dem Tintenstrahldruck eingeführt und vorgestellt. Die Funktionstinte besteht aus dem Kristallisationsmittel 1,3,5-TCB, dem Trägerlösungsmittel CB und dem Funktionspolymer P3HT. 1,3,5-TCB ist ein in CB löslicher aromatischer Feststoff mit niedrigem Dampfdruck, der als Substratoberfläche für P3HT bei der Filmtrocknung unabhängig vom verwendeten Trägersubstrat (Glas, etc.) dient. 1,3,5-TCB kann anschließend durch einen Vakuum-Sublimationsschritt von der gedruckten Schicht entfernt werden. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wird hier ein kontaktloses Druckverfahren mit allen Freiheiten und Vorteilen der Gestaltungsmöglichkeiten des Digitaldrucks genutzt. Dies ermöglicht es, Strukturen mit hohem Ordnungsgrad in beliebiger Form und Platzierung flächig auf dem Substrat zu applizieren. Das Verfahren ist so konzipiert, dass die Trocknungsfront die Richtung der TCB-Kristallisation und damit die epitaktische Ausrichtung von P3HT-Ketten bestimmt. Darüber hinaus wird mit spektroskopischen Methoden die Anordnung und Orientierung der P3HT-Ketten innerhalb der Fasern in einer zu vor noch nicht in der Literatur publizierten Röhrenstruktur aufgelöst und der positive Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Halbleiterschicht durch Messungen mit organischen Feldeffekttransistoren (OFET) untersucht.



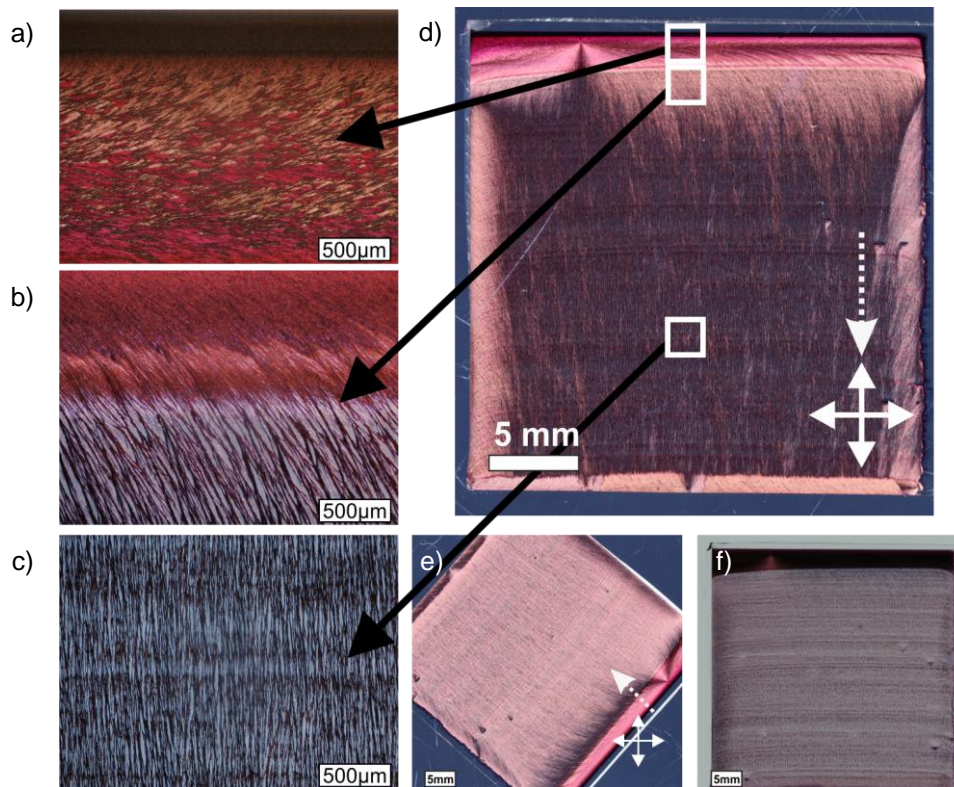
**Abbildung 6.1:** (a) Schematische Darstellung des Druckprozesses mit sequentieller Abscheidung von Einzelbändern in Druckkopfrichtung, Kristallisation von 1,3,5-TCB entlang der Druckrichtung (b) unter Bildung von P3HT-Fasern mit Migration der Trockenzone. (c) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der ausgerichteten P3HT-Fasern.<sup>200</sup>

Das hierfür verwendete Druckverfahren zur Herstellung von ausgerichteten P3HT-Fasern ist in Abbildung 6.1(a) schematisch dargestellt. Der Druckprozess wurde so angepasst, dass die sequentiell abgeschiedenen Bänder in Druckkopfrichtung mit der Trockenzone der Tinte in Druckrichtung migriert. Auf diese Weise wandert die Trockenzone in Druckrichtung, wodurch das 1,3,5-TCB effektiv aus der Lösung auskristallisiert und das P3HT im verbleibenden CB dazu gezwungen wird, epitaktisch auf den zuvor gebildeten aromatischen Kristallen aufzuwachsen, analog zu dem von Müller et al. für schleuderbeschichtete P3HT-Proben beschriebenen Verfahren.<sup>56</sup> Dies wurde durch die Verwendung einer Druckgeschwindigkeit von 100 m/s in Druckkopfrichtung und mit zwei Düsen und einer Auflösung von 20 µm erreicht. Die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 6.1(b,c) zeigen die gedruckten P3HT-Fasern, die sich entlang der Druckrichtung (von links nach rechts) auf einem Glassubstrat erstrecken, nachdem ein Vakuumtrocknungsschritt zur Entfernung des restlichen TCB von der Schicht verwendet wurde. Es ist gut zu beobachten, dass sich die Fasern über Millimeterlänge erstrecken und Lücken zwischen den Faserbündeln aufweisen.

Die Kristallisation lässt sich in der gedruckten Schicht in drei Phasen bzw. drei Bereiche einteilen. Abbildung 6.2(d,e,f) zeigt eine gedruckte P3HT-Faserschicht mit gekreuzten Polarisatoren. Die Trocknungsfront wandert während des fortschreitenden Druckprozesses entlang der Druckrichtung. Das Substrat wird dabei nicht beheizt und hat eine Temperatur von 25 ° bei einer Substratgröße von 25\*25 mm. Diese Größe stellte sich experimentell als notwendig heraus, um Randtrocknungseffekte ausreichend zu unterdrücken, die Druckgeschwindigkeit in Druckrichtung einzustellen und eine entsprechende Trocknungszone-Wandlung zu bewerkstelligen. Im Bereich des Druckstartes besteht die Schicht noch aus flachen Fasern die in Druckkopfrichtung orientiert sind, Abbildung 6.2(a). Sie sind demnach von links nach rechts gerichtet. Dies entspricht den Schichten die Müller et al. oder Döring et al.<sup>57</sup> in ihren Untersuchungen erhielten. Die Kristallisation erfolgt in Druckkopfrichtung. Bei fortschreitendem Druckprozess und frisch applizierter Tinte, verschiebt sich die Trocknungsfront in Druckrichtung, wie man in Abbildung 6.2(b) sehen kann. Darüber hinaus ändert sich das Erscheinungsbild der Halbleiterschicht. Aus den sehr feinen Fasern werden große Fasern Abbildung 6.2(c), was auf eine Änderung in der 1,3,5-TCB-Kristallisation schließen lässt. Die bereits getrocknete Schicht dient als Kristallisationskeim für die frisch aufgebracht Tinte, es bilden sich große 1,3,5-TCB-Nadeln, auf denen sich das P3HT anlagern kann.

Nach diesem Bereich zeigt die Schicht ein homogenes Erscheinungsbild in Bezug auf Größe und Ausrichtung der P3HT-Fasern. Trocknung und kontinuierliche Tintenapplizierung befinden sich in einem Gleichgewicht, so dass die Trocknungsfront in Druckrichtung wandert und somit die Kristallisation kontrolliert.





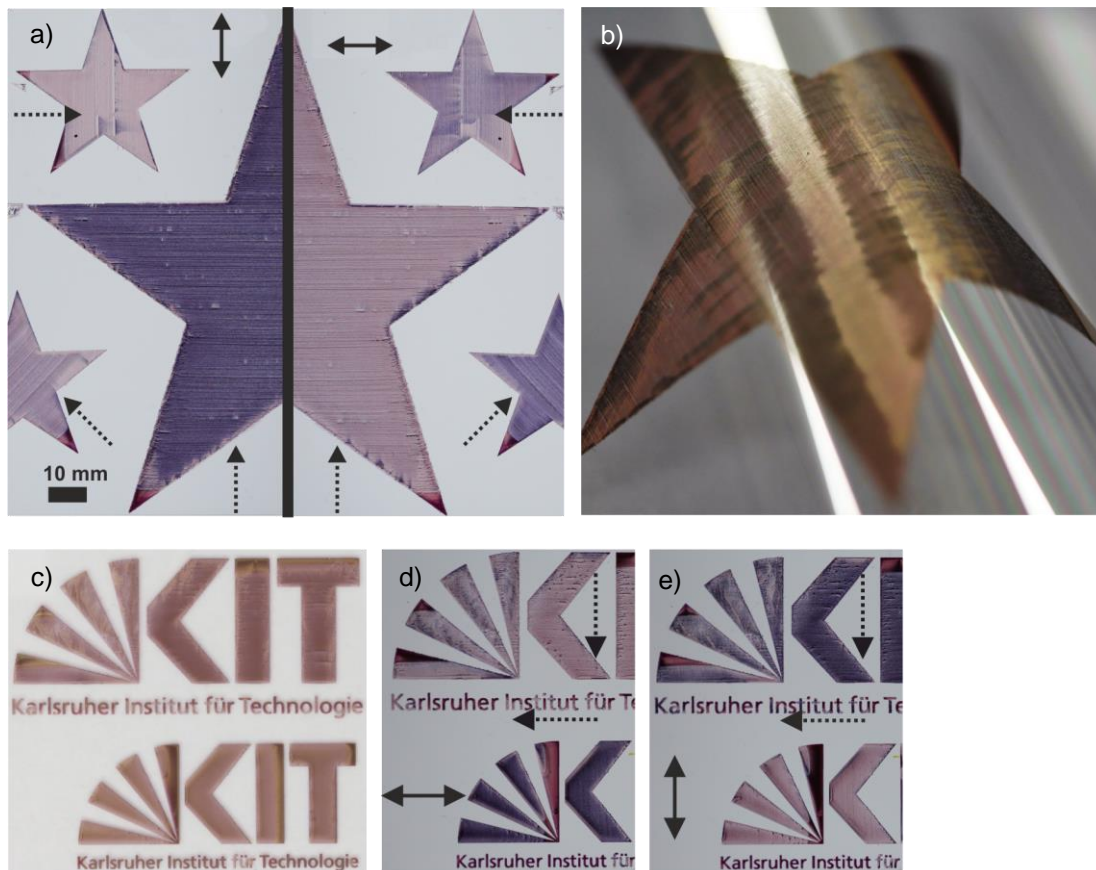
**Abbildung 6.2:** (a) Polarisationsaufnahme eines 25\*25 mm großen Glassubstrates mit gedruckten Fasern in Druckrichtung (gestrichelter Pfeil). (b-d) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Druckstartes, Faserbildung und Faserwachstum. (e) Polarisationsaufnahme um 45° gedreht zu den Aufnahmepolarisatoren. (f) Bildaufnahme des Substrates ohne Polarisator.

### 6.2.1.1 Substrate und Muster

Die Substratwahl, deren Oberflächenbeschaffenheit und Eigenschaften stellen die gedruckte Elektronik vor eine große Herausforderung. Dabei spielt die Interaktion zwischen Tinte und Substrat eine ausschlaggebende Rolle. Die meist lösungsmittelbasierenden Tinten, mit nur sehr geringem Feststoffgehalt, müssen Dünnschichtfilme im Nanometerbereich mit hohen Ansprüchen an die Schichtqualität, Schichtdickenhomogenität und makroskopische wie nanoskopische Morphologiekontrolle ergeben. Daher ist die Übertragung eines etablierten Abscheidungsprozesses mit einer bestimmten Tinte auf ein neues Substrat sehr schwer. Durch den bereits vorgestellten Druckprozess wird die Oberfläche, an der sich der Halbleiter anlagert, erst durch das Kristallisationsmittel in der Tinte geformt, d.h. er sollte für verschiedene Trägersubstrate weitaus flexibler einsetzbar sein. Es wurden P3HT-Fasern auf verschiedenen Substraten, wie Siliziumoxid, ITO, Gold, Glas, Parylene C und dem flexiblen Polymersubstrat PEN (Abbildung 6.3(b)), gedruckt. Unbeeinträchtigt von der Oberflächenbeschaffenheit und -energie konnte auf allen Substraten der P3HT-Faserfilm abgesetzt werden.

Durch den Digitaldruck ist es möglich, jegliche Formen eines computergenerierten Designs an beliebiger Position auf eine Oberfläche zu applizieren. Daher ist für eine additive Herstellung von zukünftigen organischen Halbleiterbauteilen die Tintenstrahltechnologie besonders geeignet. Wie in Abbildung 6.3(a-e) ist es mit der zuvor vorgestellten Tinte möglich, Halbleiter in beliebigen Formen und anisotropen Molekülorientierungen auszurichten. Durch die anisotrope Ausrichtung der Polymerketten in P3HT kommt es zu

signifikanten Farbunterschieden, sobald die Fasern mit linear polarisiertem Licht bestrahlt werden. In Abbildung 6.3(a,d,e) erscheinen die gedruckten Schichten dunkel, wenn die Faserorientierung parallel zur Lichtpolarisation ausgerichtet ist und hellrot, wenn sie senkrecht zueinander stehen. Durch den vermuteten Kristallisationsmechanismus sollte der Druck von großen Flächen den Grad der Faserorientierung begünstigen. Die in Abbildung 6.3(a) gedruckten Muster, mit einer Fläche von ca. 8\*15 cm, zeigen homogene und kontrolliert gerichtete P3HT-Fasern in Druckrichtung und unterstützen damit den zugrundeliegenden Faserkristallisationsprozess.

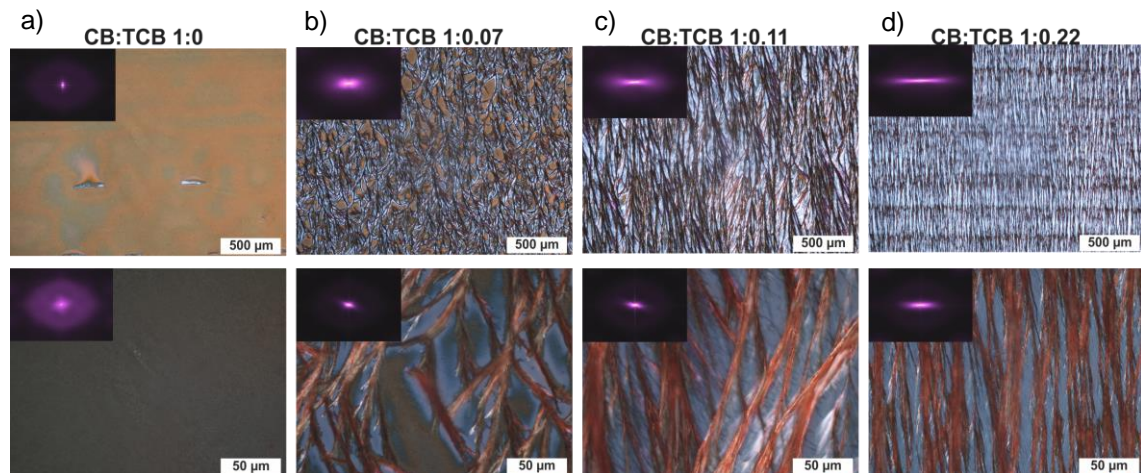


**Abbildung 6.3:** Bilder mit Polarisator von bedruckten P3HT-Fasern auf Glas (a, c-e) und PEN-Folie (b) mit unterschiedlichen Druckrichtungen, gekennzeichnet durch die gestrichelten Pfeile. Durchgängige Pfeile zeigen die Ausrichtung des Polarisators an.<sup>200</sup>

### 6.2.1.2 Konzentration des Kristallisationsmittels

Um den Einfluss der Konzentration des Kristallisationsmittels auf die Faserbildung zu untersuchen, wurden Tinten mit verschiedener Konzentration an 1,3,5-TCB verdruckt. Die Konzentration von P3HT blieb dabei konstant bei 20 g/L. Alle Prozessparameter wurden bei 25 °C Substrattemperatur, zwei Düsen, 100 mm/s Druckgeschwindigkeit und Substratgröße von 25\*25 mm (Druckbild 22\*22 mm) gleichbleibend verwendet. Die Konzentration von 1,3,5-TCB betrug CB:TCB 1:0.7, 1:0.1, 1:0.22 und als Referenz diente eine Tinte ohne Kristallisationsmittel. In Abbildung 6.4(a-d) sind die entsprechenden Mikroskopaufnahmen der gedruckten Schichten dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass mit steigender 1,3,5-TCB-Konzentration das Druckergebnis deutliche Unterschiede aufweist. Während sich für die geringste Konzentration 1:0.07 zwar Fasern bilden, sieht man in der Mikroskopaufnahme, dass zwischen den Fasern keine Hohlräume zu sehen

sind. Dies ist nicht-gerichtetes P3HT welches als isotrope Schicht während der Trocknung zwischen den Fasern abgeschieden wurde. Nach der Kristallisation von 1,3,5-TCB scheint das Restlösungsmittel in ausreichender Konzentration verfügbar zu sein, um eine normale Schichttrocknung von P3HT bei fortschreitender Trocknung zu ermöglichen. Dies deckt sich mit den zuvor getroffenen Annahmen über die erforderliche Trocknungsreihenfolge der Tintenkomponenten. Wenn 1,3,5-TCB auskristallisiert, steigt die Konzentration von P3HT im restlichen Nassfilm schlagartig an. Bei einer zu niedrigen Konzentration an Kristallisationsmitteln reicht die Löslichkeit an P3HT in CB aus, um während der Trocknung isotrope Schichten zu bilden, vergleichbar mit Schichten ohne Kristallisationsmittel. Darüber hinaus erscheinen die P3HT-Fasern makroskopisch nicht gerichtet, sondern zeigen eher ein verästeltes Erscheinungsbild, welches auf eine zufällige Kristallisation von 1,3,5-TCB zurück zu führen ist. Im Falle einer hohen Konzentration, wie bei CB:TCB 1:0.22, führt die Kristallisation von 1,3,5-TCB zu einem stark übersättigten Nassfilm an P3HT. Dieses kann dann auf die gebildeten Kristalle epitaktisch aufwachsen. Zusätzlich erscheinen die Fasern auch makroskopisch gerichtet, was auf eine gerichtete Kristallisation von 1,3,5-TCB hindeutet. Die Qualität der Ausrichtung bei steigender 1,3,5-TCB-Konzentration wird auch durch die Fourier-Transformation der Mikroskopaufnahmen verdeutlicht (Abbildung 6.4(a-d), Insets), welche für eine isotrope Ausrichtung der Schicht einen Kreis ergibt und für eine Orientierung in eine bestimmte Richtung eine Linie. Je schmaler diese Linie, desto höher ist der Grad der Ausrichtung.



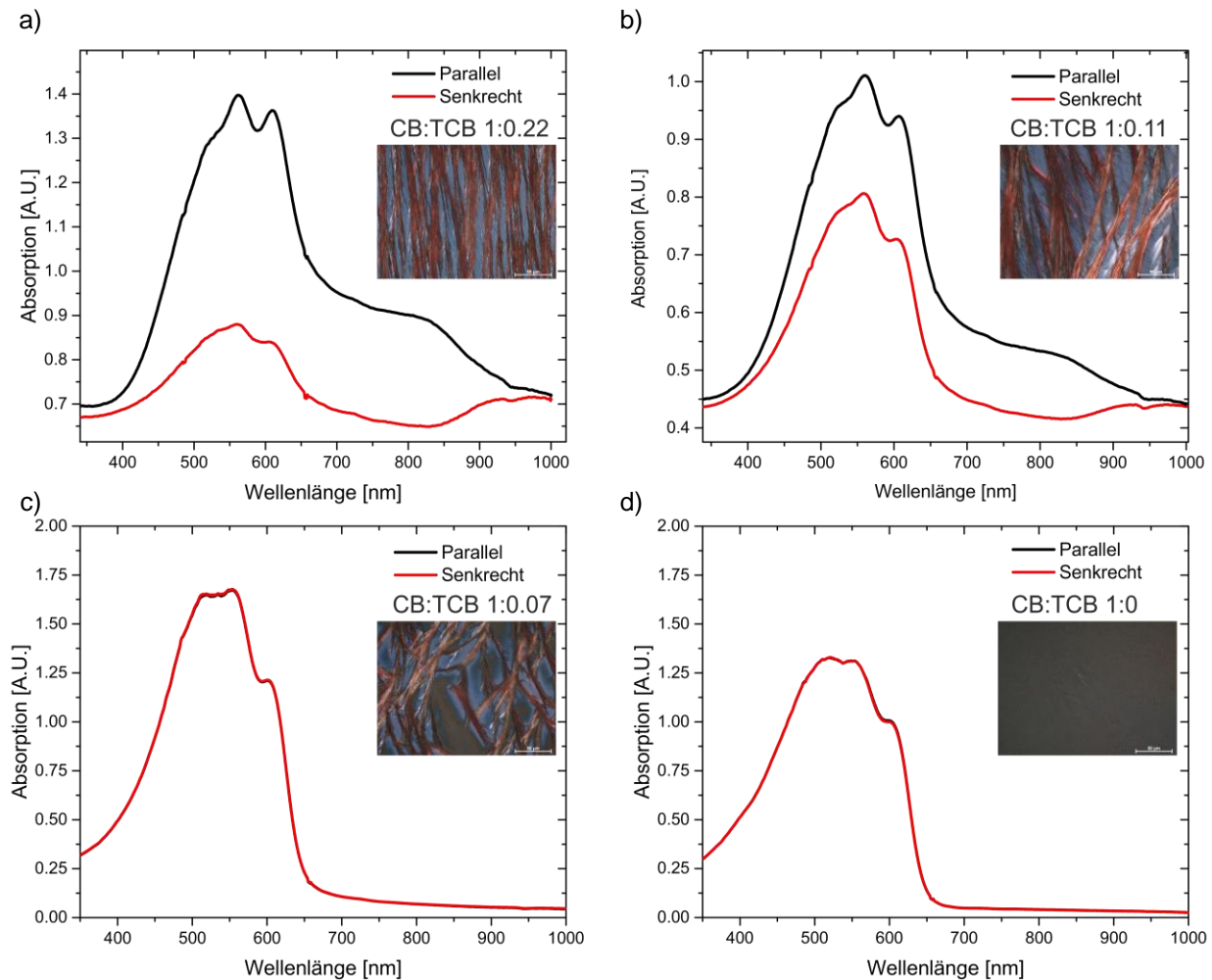
**Abbildung 6.4:** Mikroskopaufnahmen von gedruckten P3HT-Filmen mit unterschiedlicher 1,3,5-TCB-Konzentration auf Siliziumwafern mit CB:TCB (a) 1:0, (b) 1:0.07, (c) 1:0.11 und (d) 1:0.22. Die Insets zeigen die Fourier-Transformation (Amplitude) des entsprechenden Bildes.<sup>200</sup>

## 6.2.2 Charakterisierung

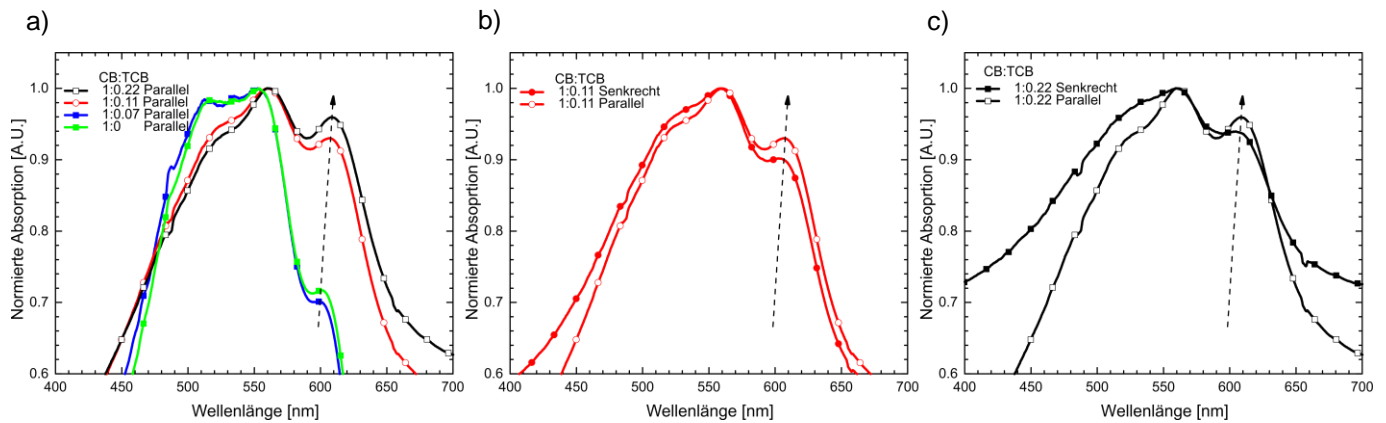
### 6.2.2.1 UV-Vis-Absorptionsmessungen

Die polarisationsabhängigen Absorptionsmessungen in Abbildung 6.5 zeigen den hohen Ordnungsgrad der gedruckten Fasern. Die Spektren besitzen eine höhere Absorption, wenn das Licht parallel, entlang der Faserorientierung (d.h. Druckrichtung) polarisiert wird. Diese anisotrope optische Eigenschaft ist auf P3HT zurückzuführen, das uniaxial in den Fasern ausgerichtet ist. Die Absorptionsspektren zeigen zwei Hauptpeaks bei 555 nm und 610 nm.<sup>30,201</sup> Das Verhältnis dieser zwei Peaks zueinander ist bekanntlich ein Maß für die erhöhte  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der P3HT-Moleküle parallel zur Langachse und entlang der Kurzachse der Polymerkette.<sup>202–205</sup> Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der Polarisationsabsorptionsspektren für die ver-

schiedenen CB:TCB-Verhältnisse und die isotrope P3HT-Probe. Es zeigt sich dabei, dass sowohl das dichroitische Verhältnis als auch das charakteristische Peakverhältnis mit höheren TCB-Gehalten zunimmt, was auf einen erhöhten Grad der Molekülausrichtung hindeutet (Abbildung 6.6).



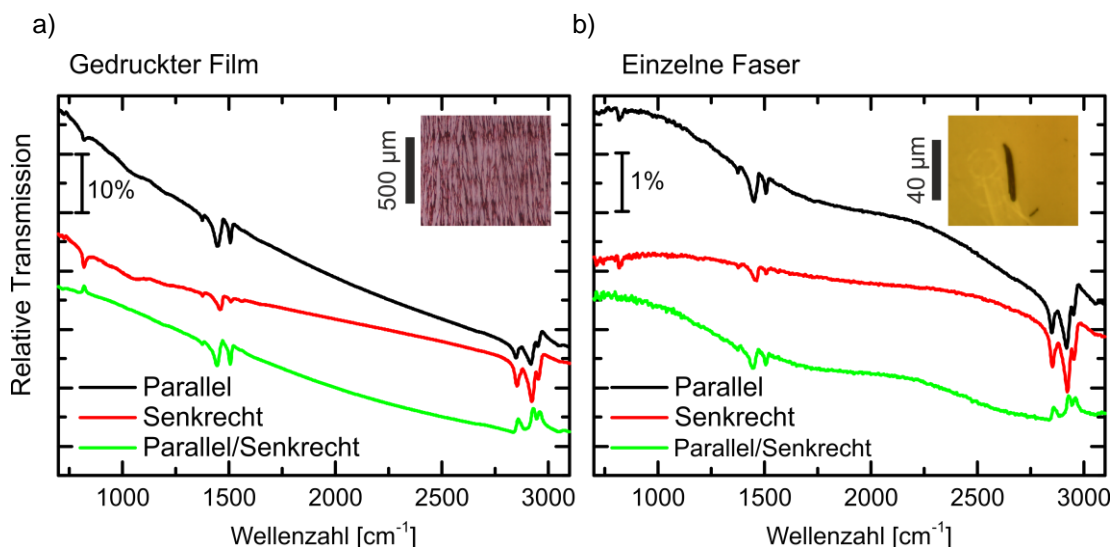
**Abbildung 6.5:** Absorptionsspektren, aufgenommen mit polarisierter Lichtquelle parallel und senkrecht zur Druckrichtung (Faserrichtung) mit unterschiedlichen Verhältnissen von CB:TCB (a) 1:0.22, (b) 1:0.11, (c) 1:0.07 und (d) 1:0. (d) Stellt eine isotrope P3HT-Schicht dar, ohne Kristallisationsmittel. Die Insets zeigen Mikroskopaufnahmen der entsprechenden Schichten.<sup>200</sup>



**Abbildung 6.6:** (a) Normierte Absorptionsspektren von parallel zur Druckrichtung polarisiertem Licht. Normierte Absorptionsspektren mit parallel und senkrecht zur Druckrichtung polarisiertem Licht im Verhältnis CB:TCB (b) 1:0.11 und (c) 1:0.22. Der gestrichelte Pfeil zeigt die Veränderung der niederenergetischen Absorptionsschulter an.<sup>200</sup>

### 6.2.2.2 IR-Spektroskopie

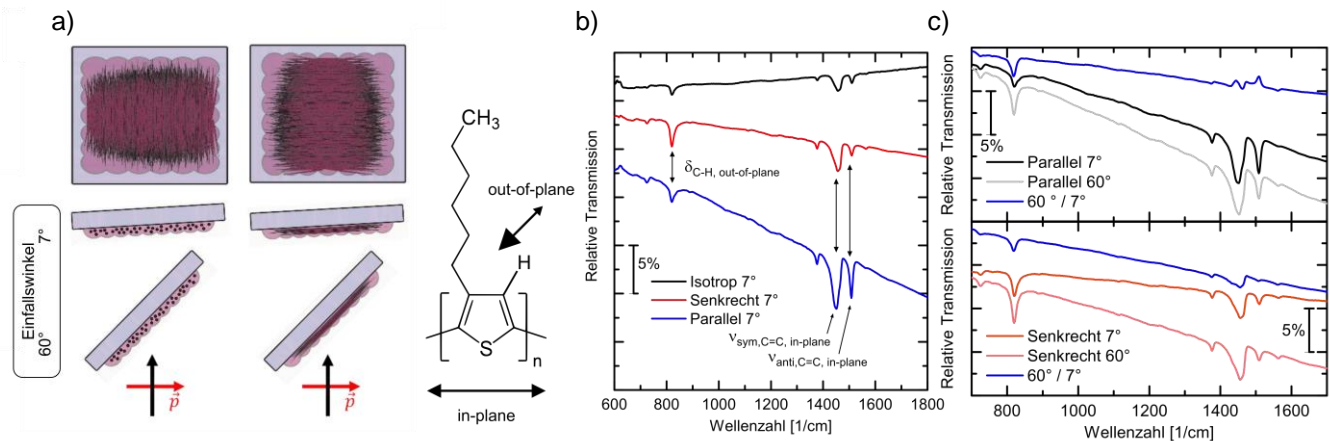
Um einen weiteren Einblick in die molekulare Anordnung von P3HT innerhalb der gedruckten Fasern zu erhalten, wurden FTIR-Spektroskopiemessungen in Abhängigkeit von der Polarisation der Anregungsquelle durchgeführt. Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner des Kirchhoff-Instituts für Physik der Universität Heidelberg, Prof. Annemarie Pucci und Dr. Sebastian Beck, vermessen und ausgewertet. Die Spektren eines gedruckten Faserfilms auf einem Siliziumsubstrat, gemessen mit parallel und senkrecht zur Faserachse polarisiertem Licht, sowie deren relative Differenz, sind in Abbildung 6.7(a) dargestellt. Sie zeigen eine starke Polarisationsabhängigkeit der charakteristischen Schwingungseigenschaften von P3HT. Die Schwingungsbänder bei  $1460$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$ , welche auf die In-Plane C=C Streckschwingung im Thiophenring zurückzuführen sind, zeigen eine deutlich stärkere Intensität, wenn das Licht parallel zu den P3HT-Fasern polarisiert wird. Im Gegensatz dazu zeigen die Absorptionsbanden der C-H Streckschwingungen zwischen  $2830$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$ , die hauptsächlich den Alkylketten zuzuschreiben sind, ein umgekehrtes Verhalten.<sup>206,207</sup> Zum Vergleich ist das entsprechende Transmissions-FTIR-Spektrum einer einzelnen Faser in Abbildung 6.7(b) dargestellt. Einzelne Fasern wurden durch eine Ultraschallbehandlung einer zuvor flächig gedruckten gerichteten Faserschicht in Acetonitril für 5 min erhalten. Die sehr gering konzentrierte Faser-Suspension wurde dann via Tropfenguss auf einem Siliziumsubstrat appliziert und bei  $50\text{ °C}$  getrocknet. Unter Verwendung eines IR-Mikroskops mit einer Spot-Größe von  $40\text{ }\mu\text{m}$ , konnte nur die einzelne Faser vermessen werden. Das gemessene Spektrum weist die identischen Peakpositionen und die gleiche Polarisationsabhängigkeit im Vergleich zu den flächigen Faser-Spektren auf, was zeigt, dass die optischen Eigenschaften der einzelnen Fasern die Eigenschaften der Gesamtschicht dominieren. Eine eindeutige Korrelation besteht zwischen der Konjugationslänge von Polythiophenen und der Position der antisymmetrischen C=C Streckschwingung: je niedriger die Peakposition, desto höher die Konjugationslänge.<sup>208</sup> Im Vergleich zu Literaturwerten zeigt die relativ niedrige Peakposition von  $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$  eine hohe Konjugationslänge entlang des Polymerrückgrats, was für den Ladungstransport vorteilhaft ist.



**Abbildung 6.7:** Gemessene relative Transmissionsspektren eines gedruckten (a) P3HT-Faserfilms auf einem Siliziumsubstrat und (b) einer einzelnen P3HT-Faser auf Silizium, gemessen nahe dem normalen Einfallswinkel ( $7^\circ$ ) mit p-polarisiertem Licht. In beiden Fällen wurden IR-Spektren für die parallele (schwarz) und senkrechte (rot) Ausrichtung der Polymerfasern, in Bezug auf die Polarisation des Lichts, gemessen. Zum Vergleich sind die relativen Unterschiede (parallel geteilt durch senkrecht) grün dargestellt.<sup>200</sup>

Für eine detailliertere Bestimmung der molekularen Orientierung der P3HT-Ketten in Bezug auf die Faserausrichtung, wurden winkelaufgelöste IR-Spektren gedruckter Filme gemessen. Wie in Abbildung 6.8(a) dargestellt, wurde p-polarisiertes Licht, Einfallswinkel zwischen ( $7^\circ$  und  $60^\circ$ ), sowie die Ausrichtung der Faserrichtung in Bezug auf das Dipolmoment des linear polarisierten Lichts variiert. Unter Berücksichtigung der anisotropen Ausrichtung der P3HT-Polymerkette entlang der Faserrichtung, welche sich durch optische Messungen herausgestellt hat, kann zwischen zwei Szenarien unterschieden werden: dass die Polymerkette senkrecht oder parallel zum einfallenden linear polarisierten Lichtstrahl ausgerichtet ist.

Die Intensitätsverhältnisse verschiedener Schwingungsmoden mit unterschiedlichen Dipolrichtungen können verwendet werden, um einen ersten Eindruck von der molekularen Orientierung bei Messungen nahezu des normalen Einfallswinkels zu gewinnen. Die antisymmetrische C=C-Streckschwingung bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{anti,C=C,ip}}$ ) ist eine *in-plane* (ip) Schwingung in der Ebene des Thiophenrings und hat ein vorherrschendes Dipolmoment entlang der P3HT-Ketten. Im Gegensatz dazu hat die C-H-Verformungsschwingung des einzelnen H-Atoms, das mit dem Thiophenring verbunden ist, um  $820\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H,out-of-plane}}$ ) ein Dipolmoment *out-of-plane* (oop) der Thiophenring-Ebene und senkrecht zur P3HT-Kette. Die höhere Intensität der antisymmetrischen C=C-Mode  $\nu_{\text{anti,C=C,ip}}$ , für parallel zur Faserrichtung polarisiertes Licht (schwarz), zeigt deutlich eine bevorzugte Orientierung des Polymergerüsts entlang dieser Achse. Die erhöhte Intensität des Schwingungsmodus  $\delta_{\text{C-H,oop}}$  für senkrecht zur Faserachse polarisiertes Licht (rot), deutet zudem auf eine *edge-on* Orientierung der P3HT-Ketten hin. Im Bereich zwischen  $1400$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  befinden sich verschiedene symmetrische C=C-Streckschwingungen ( $\nu_{\text{sym,C=C,ip}}$ ). Zwei Modi bei  $1447\text{ cm}^{-1}$  und  $1465\text{ cm}^{-1}$  können in beiden Spektren leicht unterschieden werden. Die relative Intensität dieser Modi ändert sich, wenn die Polarisation von der parallelen in die senkrechte Ausrichtung geändert wird, wodurch sich unterschiedliche Dipolrichtungen beider Schwingungen ergeben. Die Mode bei  $1465\text{ cm}^{-1}$  besitzt ein Dipolmoment senkrecht zum Polymergerüst und ist stärker ausgeprägt, wenn das Licht senkrecht zur Faserrichtung polarisiert wird. Dies bestätigt die vorgeschlagene Ausrichtung der Polymerkette entlang der Faserrichtung.



**Abbildung 6.8:** (a) Schema der Messanordnung. Der Einfallswinkel ( $\alpha_{oi}$ ) wird zwischen  $7^\circ$  und  $60^\circ$  verändert und die Polarisation des Lichts wird durch die roten Pfeile angezeigt. (b,c) Experimentelle relative Transmissionsspektren eines gedruckten P3HT-Faserfilms, gemessen nahe dem normalen Einfallswinkel ( $7^\circ$ ) mit p-polarisiertem Licht. Die parallele (blau) und senkrechte (rote) Ausrichtung der Polymerfasern in Bezug auf die Polarisation des Lichts wurde durch Drehen der Probe um  $90^\circ$ , wie im Schema links dargestellt, erreicht. Zum Vergleich ist ein Spektrum einer isotropen Dünnschicht von P3HT ( $\alpha_{oi} 7^\circ$ ) in schwarz dargestellt. (d) Transmissionsspektren eines gedruckten P3HT-Faserfilms, gemessen bei normalem Einfall ( $7^\circ$ ) und einem Neigungswinkel von  $60^\circ$  mit p-polarisiertem Licht. Die parallele (schwarz) und senkrechte (orange) Ausrichtung der Polymerfasern in Bezug auf die Polarisation des Lichts, wurde durch Drehen der Probe um  $90^\circ$  erreicht. Zum Vergleich sind die relativen Unterschiede ( $60^\circ$  geteilt durch  $7^\circ$ ) blau dargestellt.<sup>200</sup>

Weitere Erkenntnisse können aus den winkelabhängigen Messungen gewonnen werden. Für das erste Szenario (Fasern senkrecht zur Polarisation) führt eine Neigung der Probe, wie in Abbildung 6.8 dargestellt, zu einer einfachen Drehung der Fasern um ihre Längsachse. Die Beobachtung von spektralen Veränderungen, wie z.B. Änderungen der relativen Intensitäten, wäre daher ein Zeichen für zusätzliche Symmetrieachsen senkrecht zur Richtung der Polymerkette entlang der Faserrichtung. Wenn die Polymerketten jedoch radial symmetrisch um die Faserachse verteilt sind, sollte die Neigung keine Veränderung der relativen Intensität bewirken. In diesem Fall ist aufgrund der erhöhten Menge an P3HT-Fasern im Messpunkt mit einer Gesamtzunahme aller Intensitäten zu rechnen.

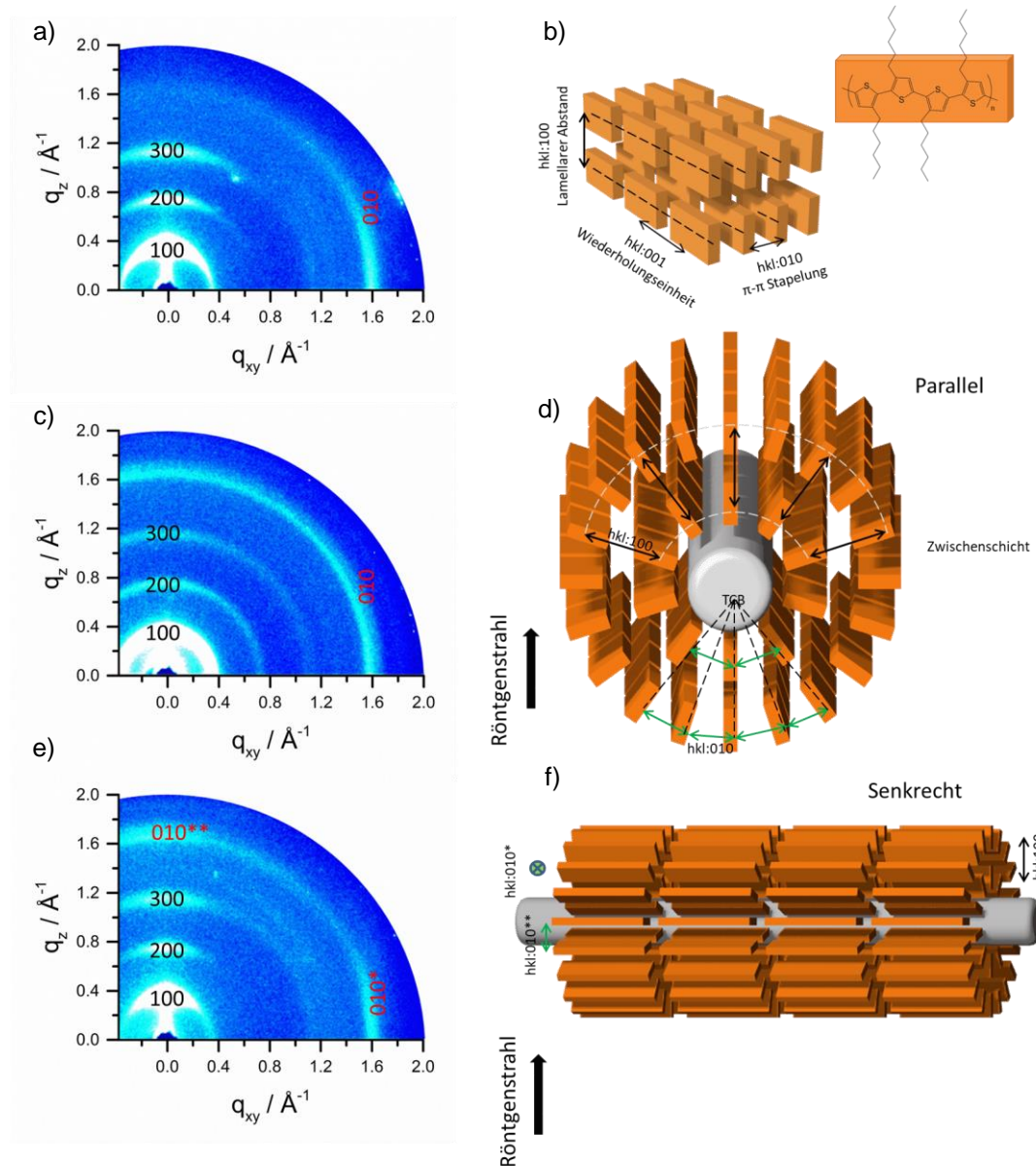
In Abbildung 6.8(c) sind winkelabhängige Messungen für parallele (schwarz, grau) und senkrechte (orange, hellorange) Faserorientierungen in Bezug auf die Polarisation des Lichts dargestellt. Die Spektren für die senkrechte Orientierung (Abbildung 6.8(c), unten) zeigen keine Veränderungen der relativen Verhältnisse, sondern einen Gesamtanstieg der Intensitäten unabhängig von den zugeordneten Richtungen der Dipolmomente, was auf eine radialsymmetrische Verteilung der Polymerketten entlang der Faserachse hindeutet. Eine Probenneigung im zweiten Szenario (Fasern parallel zur Polarisation), wie in Abbildung 6.8(c), oben) dargestellt, sollte jedoch starken Einfluss auf die spektrale Empfindlichkeit haben, da das Verhältnis zwischen dem Dipolmoment des polarisierten Lichts und der Faserrichtung stark verändert wird. In der Folge nimmt die Schwingungsmode mit einem Dipolmoment entlang der Faserachse  $\nu_{anti,C=C,ip}$  bei  $1508\text{ cm}^{-1}$  ab, während die *out-of-plane*-Mode  $\delta_{C-H,oop}$  bei  $820\text{ cm}^{-1}$  zunimmt. Die relativen Veränderungen im Bereich zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind schwer zu analysieren, da sich hier verschiedene Modi mit unterschiedlichen Dipolmomentrichtungen überlagern. Insgesamt lässt sich aus den winkelabhängigen IR-spektroskopischen Messungen eine einachsige Orientierung des Polymergerüsts entlang der Faserrichtung, und

damit der Druckrichtung, mit einer radialsymmetrischen Verteilung der Polymerketten um die Faserachse ableiten.

### 6.2.2.3 GIWAXS

GIWAXS-Messungen wurden durchgeführt, um die Organisation der P3HT-Polymerketten in den gedruckten Faserstrukturen zu untersuchen. Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner des Organisch Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, Dr. Tomasz Marszalek und Prof. Wojciech Pisula, vermessen und ausgewertet. Als Referenzmuster ist in Abbildung 6.9(a) das GIWAXS-Muster der aus CB gedruckten P3HT-Schicht dargestellt, die weder eine lange Reichweitenorientierung noch eine Faser-Mikrostruktur aufweist. Dieser Referenzfilm zeigt eine typische Lamellenpackung für das *edge-on* P3HT, die in der Literatur gut beschrieben ist (Abbildung 4b).<sup>96</sup> Die *out-of-plane* Reflexionen ( $h00$ ), mit dem Hauptpeak (100) bei  $q_z = 0.285 \text{ \AA}^{-1}$ , sind einem Lamellenabstand von 1.60 nm zuzuordnen. Die *edge-on* Orientierung wird zusätzlich durch die Reflexion in der Ebene (010) bestätigt, die einer  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von 0.38 nm entspricht. Die GIWAXS-Messungen des von CB:TCB 1:0.22 abgeschiedenen ausgerichteten Faserfilms, wurden senkrecht und parallel zur Druckrichtung durchgeführt, wie schematisch in Abbildung 6.10 dargestellt, um Informationen über die makroskopische strukturelle Anisotropie der Polymermorphologie zu erhalten (Abbildung 6.9(c,e)). Das parallel zur Faserrichtung aufgenommene GIWAXS-Muster zeigt eine isotrope Intensitätsverteilung der Zwischenschichten und der  $\pi$ -Stapelreflexionen (Abbildung 6.9(c)), die typischerweise für eine zufällige Orientierung von Domänen in Bezug auf das Substrat charakteristisch ist. Es ist zu beachten, dass das Auftreten von Reflexionen bis zu einer dritten Ordnung noch immer auf einen hohen Kristallinitätsgrad hinweist. Die Kristallgitterparameter bleiben im Vergleich zu der ursprünglichen CB-Schicht unverändert. Interessanterweise ändert sich die Reflexionsverteilung bei der Messung senkrecht zur Faserstruktur signifikant. In diesem Fall befinden sich die Reflexionen der Zwischenschicht ( $h00$ ) ausschließlich im *out-of-plane* Bereich des Musters, während der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelpeak sowohl auf den Positionen der *in-plane*, als auch der *out-of-plane* Ebene des Musters zu finden sind. Unter Berücksichtigung der parallelen und senkrechten Streuungsbilder, kann ein Modell für die Polymerorganisation abgeleitet werden. Dabei sind die Polymerketten entlang der Faserrichtung orientiert, was in Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten 1,3,5-TCB-gewachsenen Fasern steht.<sup>209</sup> In diesem Fall jedoch kristallisieren die orientierten Ketten radial verteilt um die gebildeten TCB-Kristalle, die später aus der Schicht heraussublimiert werden, was zu Hohlräumen und zur Bildung einer Röhrenstruktur führt, wie in den Abbildung 6.9(d,f) dargestellt. Solch eine Anordnung ist deckungsgleich mit der Polymerkettenorientierung, die in den REM-Bildern beobachtet wird (Abbildung 6.9(c) und Abbildung 6.13(e)).

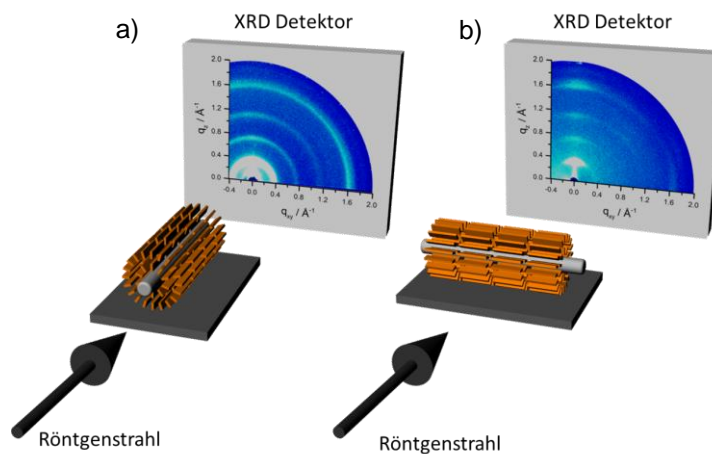




**Abbildung 6.9:** GIWAXS-Mustern von P3HT-Schichten, (a) gedruckt aus CB, und (b) Darstellung der *Edge-on* Polymerorientierung; P3HT-Fasern gedruckt aus der Tinte CB:TCB 1:0.22, gemessen (c) parallel und (e) senkrecht zur Druckrichtung/Faserrichtung; (d) und (f) Darstellung der aus der Mischung CB:TCB 1:0.22 erhaltenen P3HT-Röhren-Struktur. Die Reflexionen in den Mustern werden durch die Miller-Indizes indiziert, die auch in den Abbildungen verwendet werden. Der graue Stab in den Zeichnungen zeigt den Hohlraum nach der 1,3,5-TCB-Entfernung an. Sterne in Abbildung (f) in *hkl*:010-Reflexionen zeigen die beobachteten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die (\*) parallel oder (\*\*) senkrecht zur Röntgenstrahlrichtung verlaufen.<sup>200</sup>

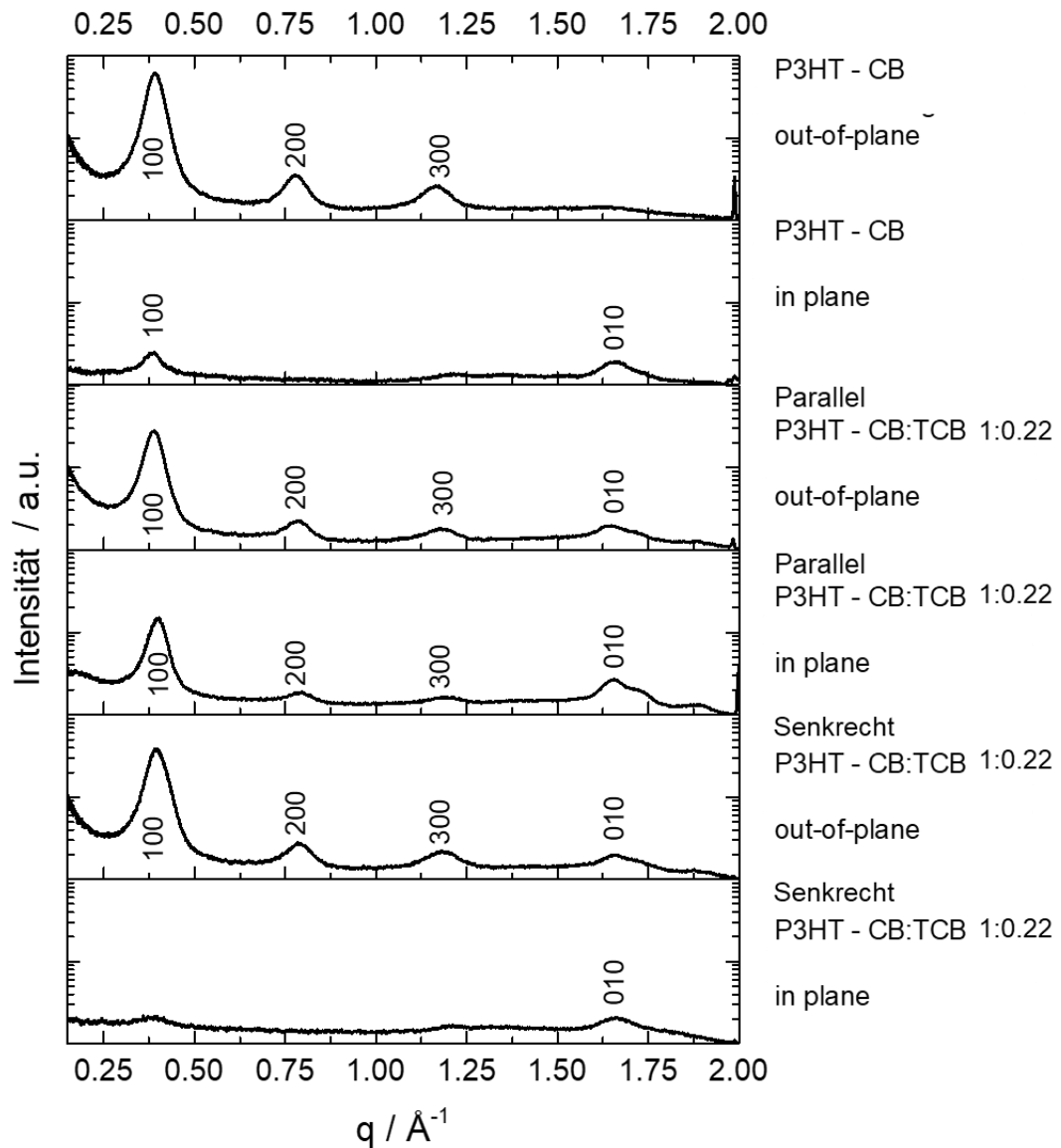
In dieser Morphologie erfolgt die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung entlang des Röhrenmantels, während die Zwischenschichten radialsymmetrisch zum Röhreninneren hin angeordnet sind, was zu einer isotropen Intensitätsverteilung der entsprechenden Reflexionen in der Parallelmessung führt. Wenn die Probe um  $90^\circ$  gedreht wird, erfolgt die Streuung nur für die *out-of-plane* angeordneten Kristallebenen (*h00*), wobei die Zwischenschichten die entsprechenden Reflexionen ausschließlich auf der *z*-Ebene des Musters erzeugen (Abbildung 6.9(f)).

Wenn die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung exakt mit der *in-plane* und *out-of-plane* Ebene des Films übereinstimmt, wie in Abbildung 6.8(f) durch grüne Pfeile dargestellt, erscheinen die entsprechenden Reflexionen in den gleichen Ebenen des Streuungsmusters (Abbildung 6.9(e)) im Detail in Abbildung 6.11 in den entsprechenden Querschnitten gezeigt.



**Abbildung 6.10:** Schematische Darstellung der GIWAXS-Messungen (a) parallel und (b) senkrecht zu den gedruckten P3HT-Faserschichten.

Die dargestellten GIWAX-Daten stimmen mit der detaillierten Analyse der polarisationsabhängigen, winkelaufgelösten IR-Spektren überein, was auch eine bevorzugte Orientierung des Polymerrückgrats entlang der Faser-Längsachse, sowie eine radial-symmetrische Verteilung der Polymerketten, ergab (IR-Spektroskopie 6.2.2.2). Somit wird die Faserstruktur durch zwei unabhängige spektroskopische Verfahren bestätigt.

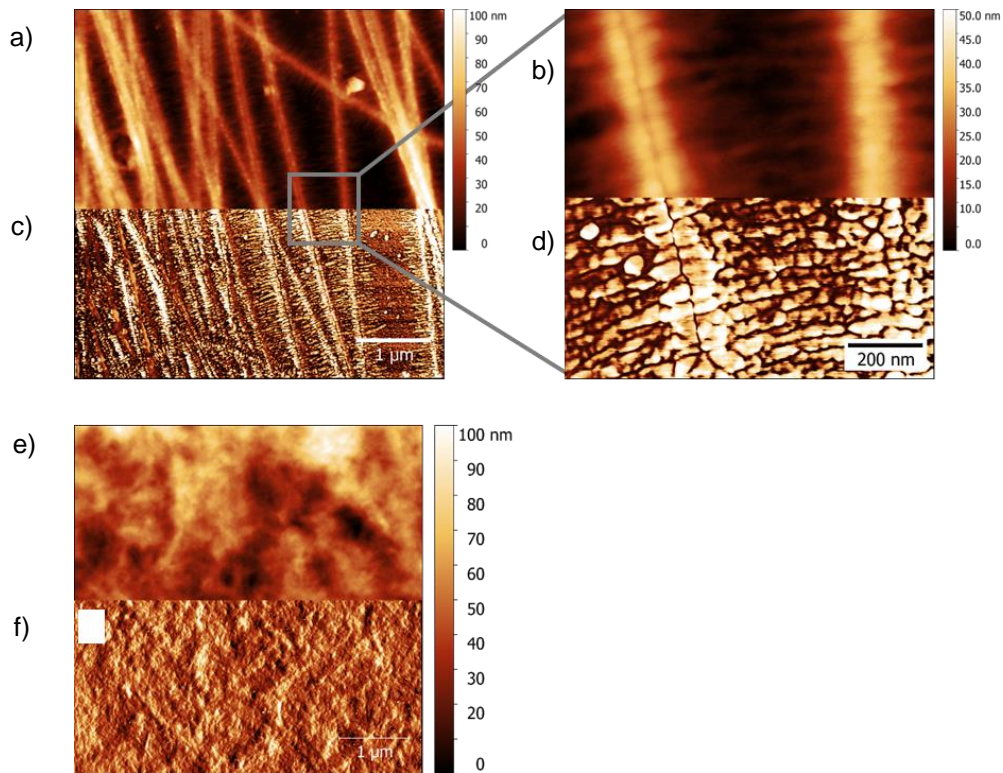


**Abbildung 6.11:** *In-* und *Out-of-Plane*-Integrationen der GIWAXS-Muster in **Abbildung 6.9**. Die Reflexionen werden durch Miller-Indizes zugeordnet.<sup>200</sup>

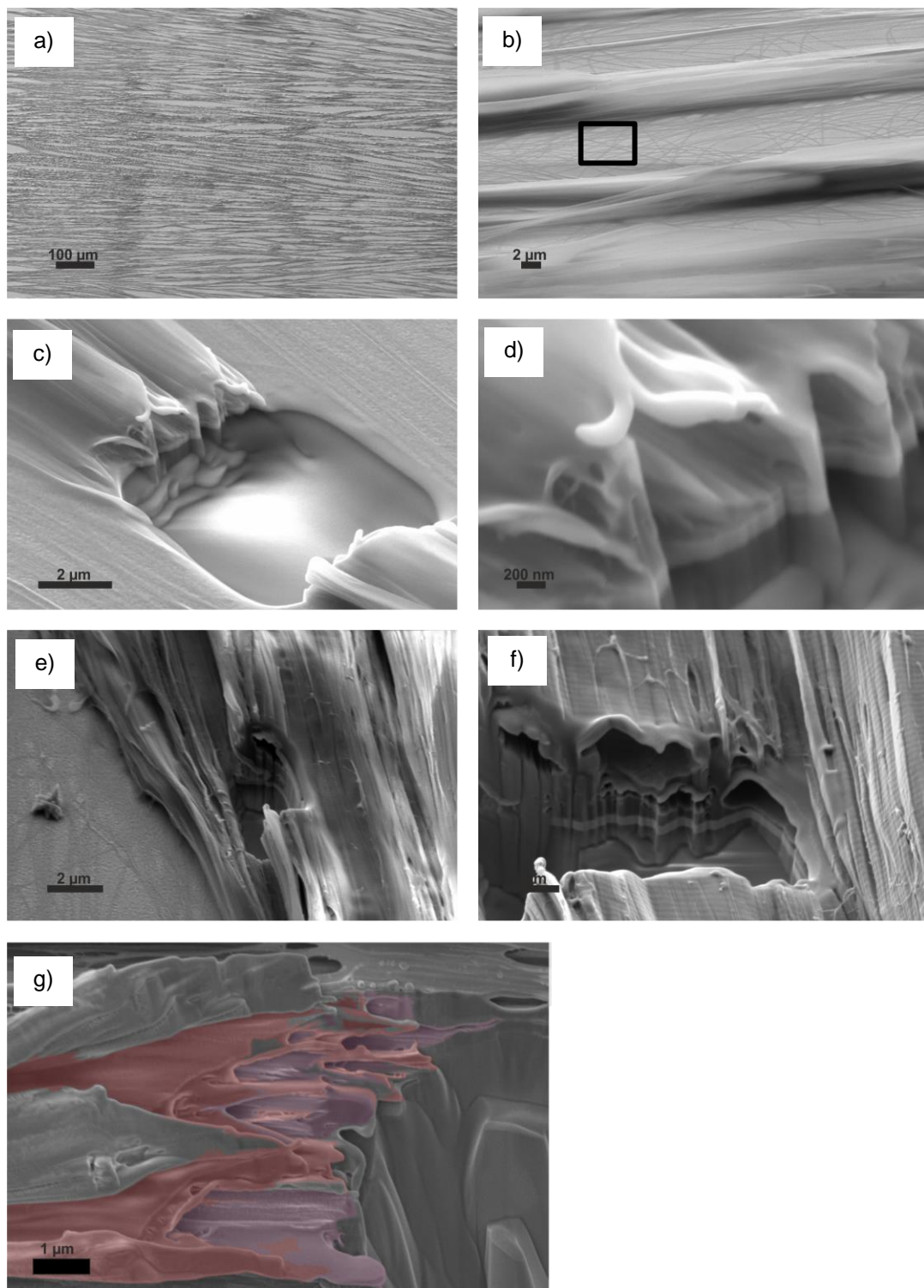
#### 6.2.2.4 REM und AFM

AFM-Aufnahmen der gedruckten mikroskopischen Faser-Schichten aus CB:TCB 1:0.22 waren auf Grund der Mikrometer hohen Strukturen nicht möglich. Jedoch zeigten Aufnahmen zwischen den Faserbündeln, dass auch dort P3HT-Fasern entstanden sind. Sie entsprechen den Beschreibungen von Brinkmann et al., die diese *Shish-Kebab*-Fasern nannten. Sie zeigten, dass sich auch in diesen Nanofasern das Halbleiterpolymer entlang der Fasern ausrichtete. Wie bereits in dem vorherigen Kapitel über die elektrische Charakterisierung der Faserschichten diskutiert, tragen diese Fasern ebenfalls maßgeblich zum Drainstrom in den

BG-OFETs bei und erklären, warum die Bauteileigenschaften mit Fasern generell verbessert werden, unabhängig ob die Faserbündeln parallel oder senkrecht zur Stromrichtung orientiert sind.



**Abbildung 6.12:** AFM-Aufnahmen von *Shish-Kebab*-ähnlichen Fasern einer gedruckten Schicht aus CB:TCB 1:0.22, die sich zwischen den Faserbündeln befinden (Kasten in Abbildung 6.13). (a,b) Höhenprofilaufnahmen und (c,d) das entsprechende Phasenbild für einen höheren Kontrast. (e) Höhenprofilaufnahme einer Referenzschicht von P3HT aus CB (f) mit entsprechendem Phasenbild.<sup>200</sup>

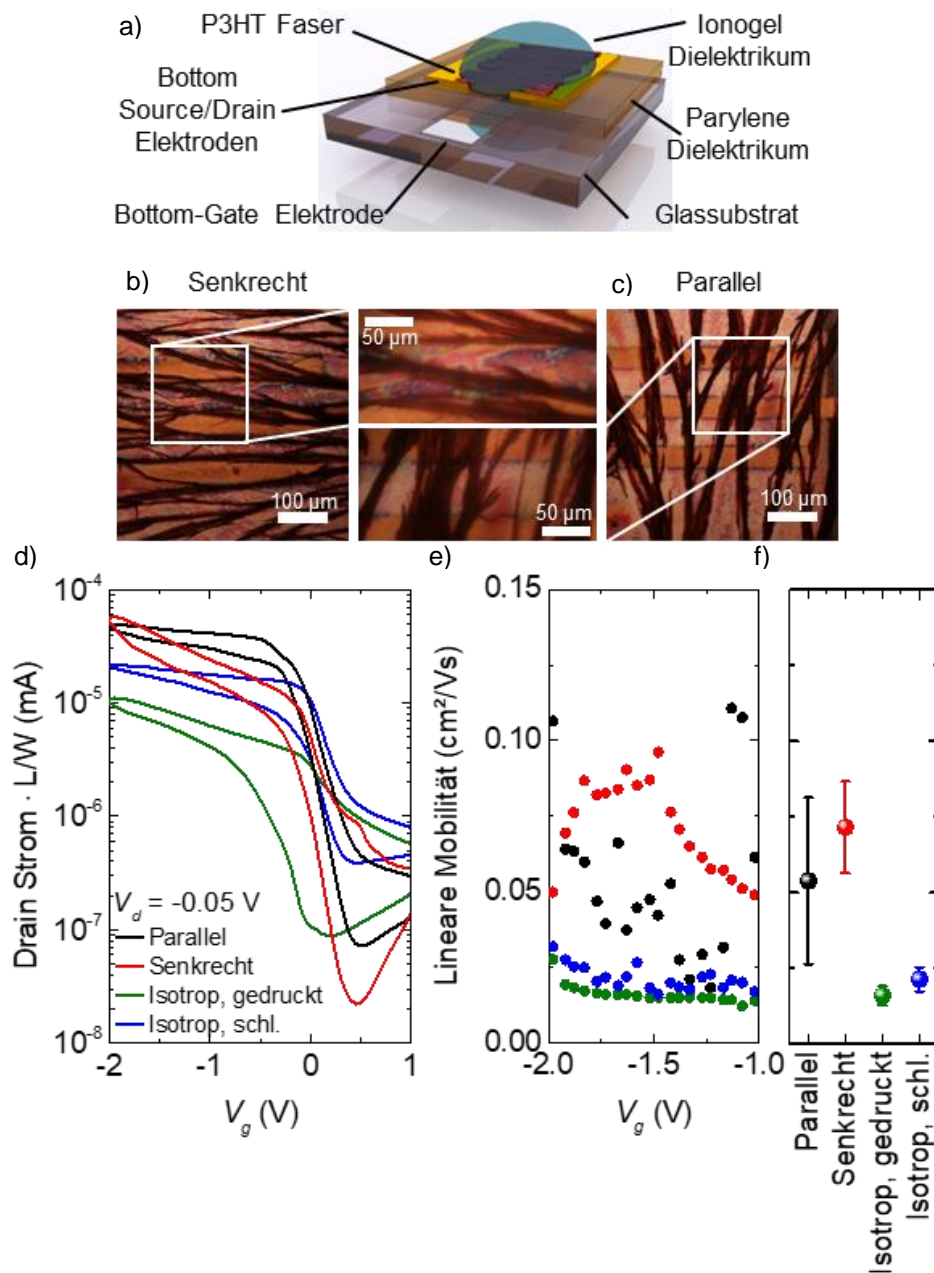


**Abbildung 6.13:** (a,b) REM-Aufnahmen von gedruckten P3HT-Fasern auf ITO-beschichteten Glassubstraten. Der schwarze Kasten zeigt die Stelle, an der die AFM-Aufnahme gemacht wurde (Abbildung 6.12). (c-f) Querschnittsaufnahmen nach einem FIB-Schnitt. Die Höhe dieser Fasern übersteigt die Möglichkeiten von AFM-Aufnahmen. (g) Querschnittsaufnahme nach einem FIB-Schnitt. Die Fasern wurden zur besseren Visualisierung farbig markiert.<sup>200</sup>

REM-Aufnahmen der gedruckten Faserschichten mit Querschnitten mittels FIB zeigen, dass die Faserbündel Hohlräume aufweisen (Abbildung 6.13(a-g)). Sowohl die Fasern, als auch die Hohlräume, besitzen laterale Ausdehnungen und Durchmesser von mehreren Mikrometern. Diese Röhrenstruktur unterstützt zusätzlich den vorgeschlagenen Kristallisationsmechanismus des Kristallisationsmittels. Das auskristallisierte 1,3,5-TCB bildet dabei große Nadeln, auf denen das P3HT aufwächst. Durch die Vakuumsublimation bleibt die P3HT-Struktur erhalten und das Kristallisationsmittel hinterlässt einen Hohlraum. Solche röhrenartigen Strukturen mit einem anisotropen Halbleiter wurden bisher noch nicht für einen Druckprozess in der Literatur publiziert. Diese Struktur besitzt ein stark vergrößertes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und könnte für neue Möglichkeiten zukünftiger Anwendungen, wie im Sensor-Bereich, in Betracht gezogen werden.

### 6.2.2.5 Elektrische Charakterisierung

Als Werkzeug zur Untersuchung des Ladungstransports in den P3HT-Fasern wurden *Bottom-Contact Electrolyte-Bottom-Gated* OFETs (bEG-OFETs, Abbildung 6.14(a)) hergestellt.<sup>87,210</sup> Um die gesamten P3HT-Bündel durch das Gatespannungsfeld aufzuladen, wurden die Fasern auf eine Parylene-Dielektrikumsschicht gedruckt und mit dem [EMIM][TFSI]-PVDF-HFP-Iono-Gel im Tropfengießverfahren überzogen. Das Iono-Gel durchdringt die Faserschicht und Bündel, und ein Teil der Ionen driftet und diffundiert in die Parylenschicht, sodass es in der Lage ist, das P3HT von oben und unten aufzuladen.



**Abbildung 6.14:** (a) Schematischer Aufbau der bEG OFETs mit gedruckten P3HT-Fasern. (b,c) Mikroskopische Bilder der aktiven Schicht, die aus CB:TCB 1:0.22 entweder (b) senkrecht oder (c) parallel zur Stromrichtung gedruckt wurden. Gedrucktes und schleuderbeschichtetes P3HT aus CB dient als isotrope Referenz ohne Fasern. (d) Mittlere Transfer-Kurven der bEG-OFETs ( $V_d = -0,05$  V), normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 470$   $\mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 50$  oder  $20$   $\mu\text{m}$ . (e) Mittlere lineare Mobilität der entsprechenden Transistoren (ab 10 Bauteilen mit  $L = 20$   $\mu\text{m}$  oder  $L = 50$   $\mu\text{m}$  bei  $V_d = -0,05$  V mit  $C = 7$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), abhängig von der Gatespannung  $V_g$ . (f) Lineare Mobilität, gemittelt von  $V_g = -2$  V bis  $-1$  V.<sup>200</sup>

Die P3HT-Fasern wurden senkrecht und parallel zur Stromrichtung gedruckt (Abbildung 6.14(b,c)). Ohm'sche Kontakte sind durch die *Output*-Kennlinien gekennzeichnet (Abbildung 6.15(d,e)). Die gemit-

telten Transfer- (Abbildung 6.14(d)) und *Output*-Charakteristiken zeigen höhere Ströme für die Transistoren mit den Fasern, im Vergleich zu den gedruckten und schleuderbeschichteten isotropen Referenz-OFETs.

**Tabelle 6.1:** Lineare Mobilität ( $\mu_{lin}$ ), gesättigte Mobilität ( $\mu_{sat}$ ) und an/aus Verhältnis ( $I_{on} / I_{off}$ ) für die *Electrolyte-Bottom-Gated* OFETs von Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15.<sup>200</sup>

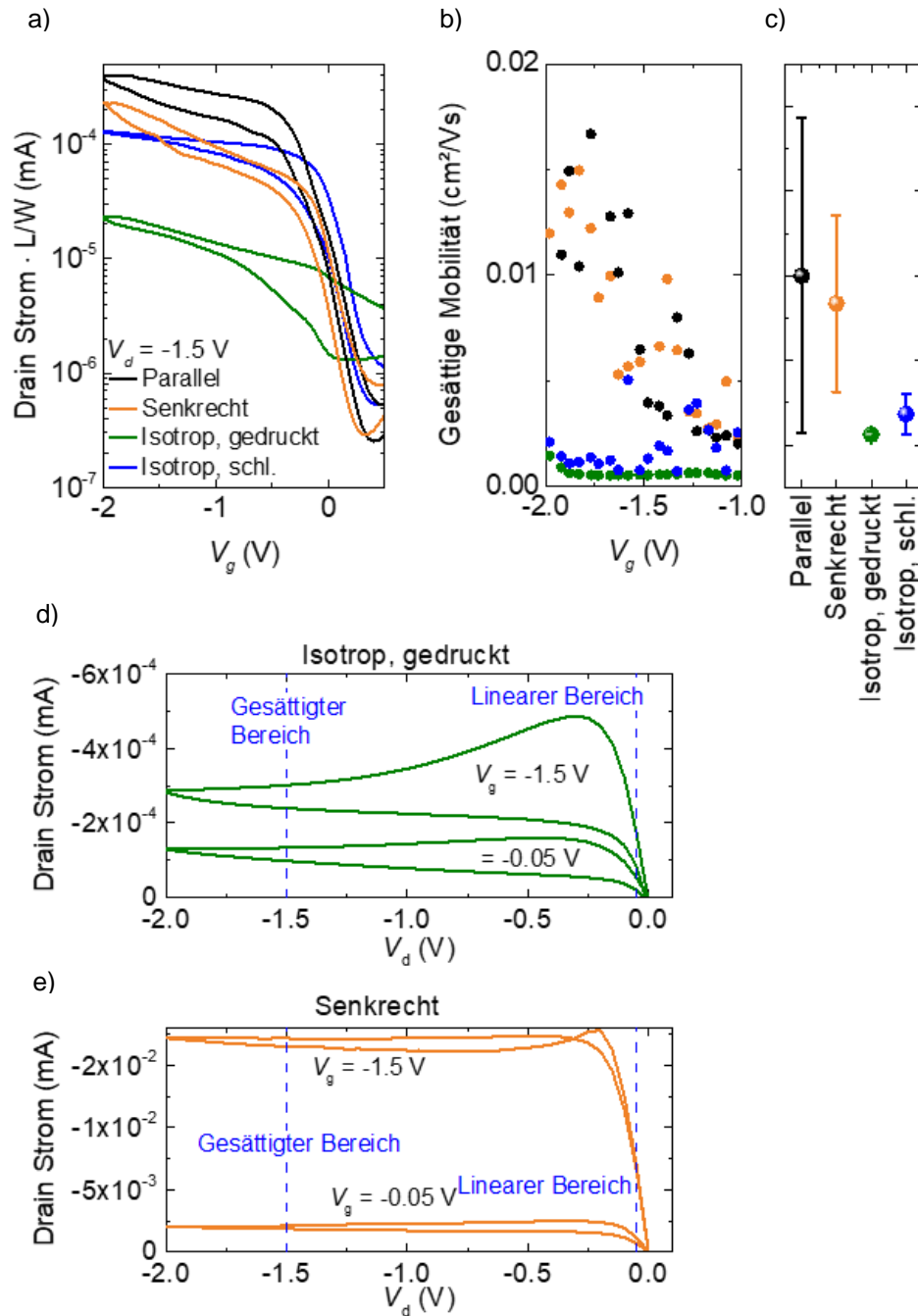
	$\mu_{lin}$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$I_{an} / I_{aus}$ $V_d = -0.05$ V	$\mu_{sat}$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$I_{an} / I_{aus}$ $V_d = -1.5$ V
<b>Fasern parallel</b>	0.052	$2.5 \cdot 10^2$	$99 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^3$
<b>Fasern senkrecht</b>	0.072	$2.8 \cdot 10^2$	$84 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^2$
<b>Isotrop, gedruckt</b>	0.016	$3.4 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^1$
<b>Isotrop, schleuderbeschichtet</b>	0.021	$3.7 \cdot 10^1$	$18 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^2$

Dieses Verhalten wird durch die lineare Mobilität bestätigt, bei der die Faser-Transistoren die Referenzwerte (Tabelle 6.1) im Mittel um das Vierfache und über einen großen Gatespannungsbereich überschreiten (Abbildung 6.14(e,f)). Transfercharakteristika und Mobilitäten im Sättigungsregime bestätigen diese Interpretation (Abbildung 6.14(a-c) und Tabelle 6.1). Tatsächlich wird die Mobilität für die Fasern unterschätzt, da die geometrische Kanalbreite  $W$  verwendet wurde, während die wahre  $W$  aufgrund der Lücken zwischen den Fasern und Bündeln viel kleiner ist. Die Faserproben weisen im Vergleich zu den isotropen Referenzschichten aus CB höher gemittelte Ströme und höhere Mobilitäten im linearen Bereich auf (gemittelt und  $V_g$  anhängig), wie in Abbildung 6.14(c,d,e) dargestellt, durch die erhöhte Mobilität und erhöhter Ladungstransport entlang der Polymerkette erwartet wird.

Da die Kombination eines *Bottom-Gate* mit einem Iono-Gel eher unüblich ist, sollen nun die weiteren Details des Gating-Mechanismus diskutiert werden. Zur unabhängigen Untersuchung des Ladungstransports in den Fasern, wurden drei Arten von Transistoren hergestellt: *Bottom-Contact Bottom-Gate* OFET (BG-OFET), Abbildung 6.14(a), mit Polyene-Dielektrikum ( $C = 10$  nF/cm<sup>2</sup>); *Bottom-Contact Electrolyte-Side-Gate* OFET (sEG-OFET, Abbildung 6.18(a)) mit dem Iono-Gel ([EMIM][FAP]  $C = 3.4$   $\mu$ F/cm<sup>2</sup>); die Kombination aus beiden Aufbauten, *Bottom-Contact Electrolyte-Bottom-Gate* OFET (bEG-OFET) mit dem Iono-Gel ([EMIM][TFSI]  $C = 7$   $\mu$ F/cm<sup>2</sup>).

Alle Fasern wurden parallel und senkrecht zur Stromrichtung aus einer Tinte mit CB:TCB 1:0.22 und einer entsprechenden Referenz aus CB:TCB 1:0 mit dem Tintenstrahl drucker und einem Tropfenabstand von 20  $\mu$ m und 2 Düsen bei Raumtemperatur gedruckt, um eine entsprechende Trocknungsfreimigration entlang der Druckrichtung zu erhalten. Zusätzlich wurden noch CB:TCB 1:0 Referenzen durch Schleuderbeschichtung für die BG-OFETs und bEG-OFETs hergestellt. Die elektrischen Eigenschaften der bEG-OFETs zeigen die gleichen Funktionsmechanismen wie der BG-OFET und sEG-OFET. Tatsächlich wurden die bEG-OFETs nach dem Vermessen der BG-OFETs durch Aufbringen des Iono-Gels hergestellt, sodass ihre Eigenschaften direkt miteinander vergleichbar sind. Wie in Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 dargestellt, zeigen die BG-OFETs beim Ladungstransport keine Hysterese, vergleichsweise geringe Ströme und ohmsche Kontakte. Eine Sättigung des Stroms kann selbst bei der Durchbruchspannung von  $V_d = -65$  V nicht erreicht werden.

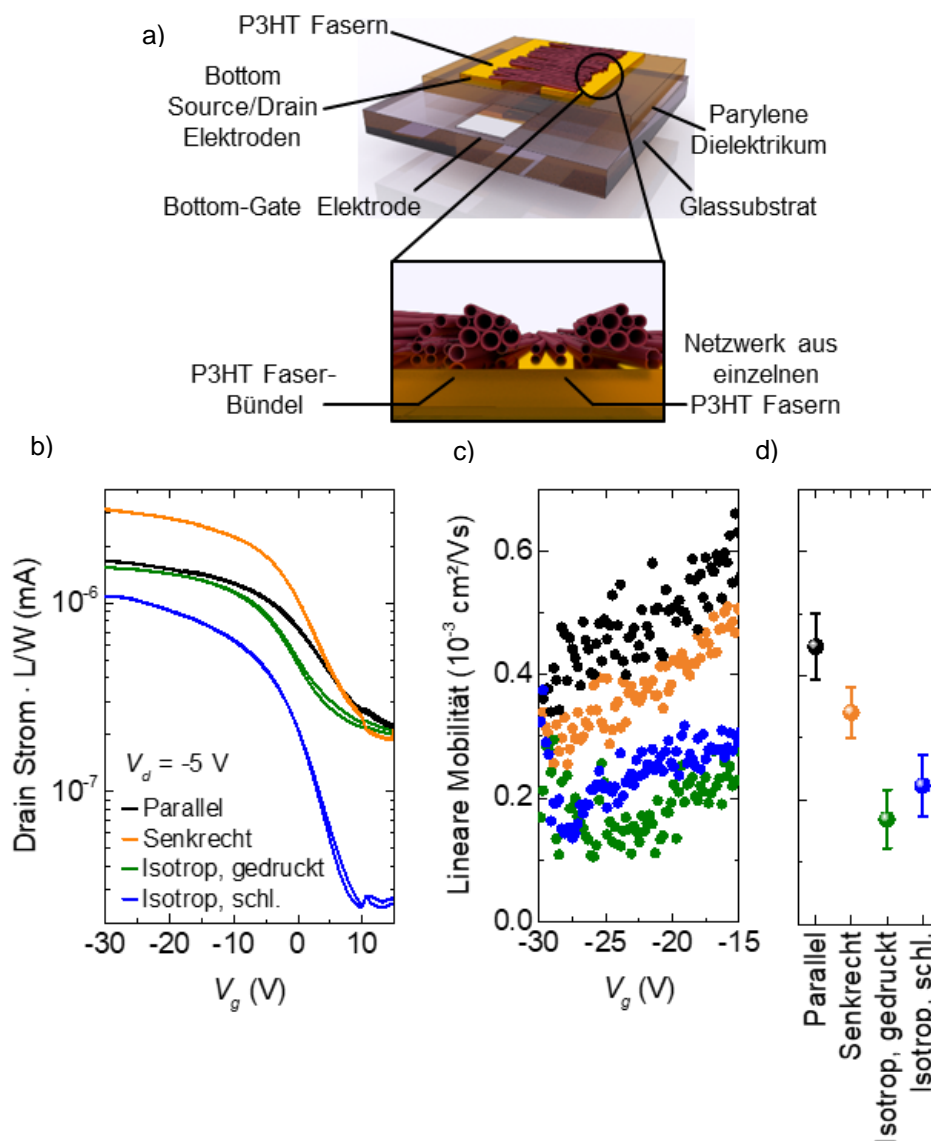




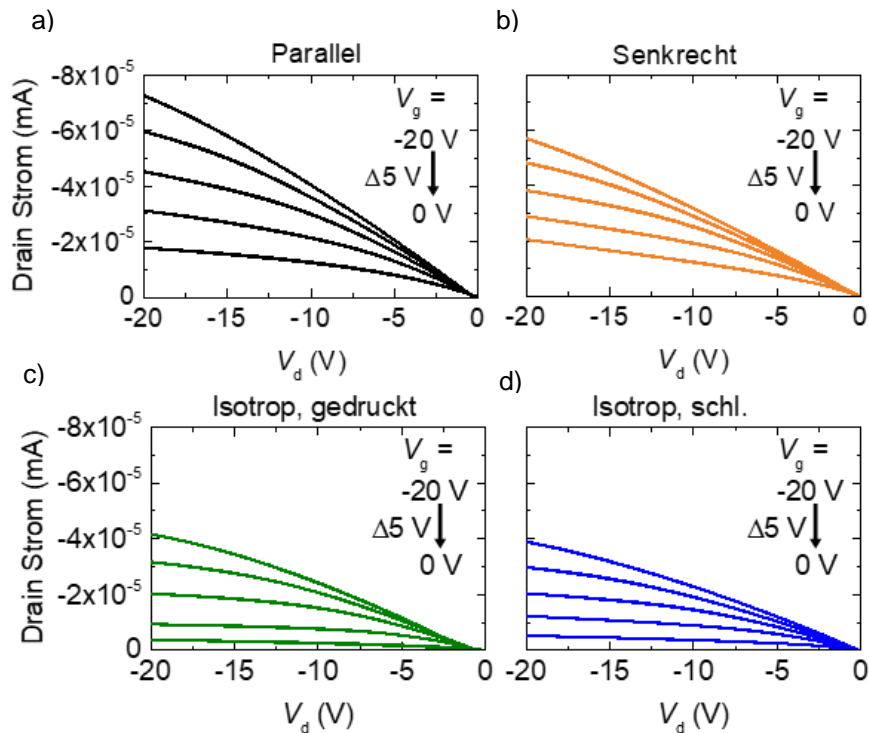
**Abbildung 6.15:** (a) Mittlere Transfer-Kurven der *Elektrolyt-Bottom-Gate* OFETs ( $V_d = 1,5$  V) normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 470 \mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 50$  oder  $20 \mu\text{m}$ . (b) Mittlere Sättigungsmobilitäten der entsprechenden Transistoren (aus 10 Bauteilen mit  $L = 20 \mu\text{m}$  oder  $L = 50 \mu\text{m}$  bei  $V_d = -1,5$  V mit  $C = 7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), abhängig von der Gatespannung  $V_g$ . (c) Sättigungsbeweglichkeit, gemittelt von  $V_g = -2$  V bis  $-1$  V. (d,e) Output-Charakteristik für bEG-OFETs mit den (d) gedruckten isotropen und (e) gedruckten Fasern senkrecht zur Stromrichtung. Sättigung und lineare Regime werden angezeigt.<sup>200</sup>

Im Gegensatz zu den bEG-OFETs übersteigen die senkrechten Fasern, die parallel zum Strom gedruckten Fasern. Darüber hinaus ist der Unterschied in den linearen Mobilitäten zwischen Fasern und isotropen Filmen, geringer als bei den bEG-OFETs (Abbildung 6.14(d-f), Abbildung 6.15(a-c)). Beides lässt sich mit

der nanometerdünnen Schicht aus akkumulierten Ladungsträgern an der Grenzfläche von Dielektrikum und P3HT-Fasern im *Bottom-Gating*-Fall erklären. Somit ist nur der unterste Teil der Faserbündel am Ladungstransport beteiligt, während der obere Teil inert bleibt. Das REM-Bild in Abbildung 6.13 zeigt, dass die Fläche zwischen den mikrometergroßen Faserbündeln mit einem Netzwerk aus kleinen Fasern von etwa 200 nm Breite gefüllt ist, die der Ausrichtung nur bedingt folgen, aber die Bündel miteinander verbinden. Dieses Netz spielt demnach eine wichtige Rolle im unteren Bereich des Ladungstransports (Abbildung 6.16(b)). Im senkrechten Fall verbinden mehrere Bündel und die nanoskopischen Fasern die Source- und Drain-Elektrode (auch über die Spitzen der fingerstrukturähnlichen Elektroden) ausreichend gut, um Ströme zu leiten, die die Referenzprobe aus CB übertreffen.



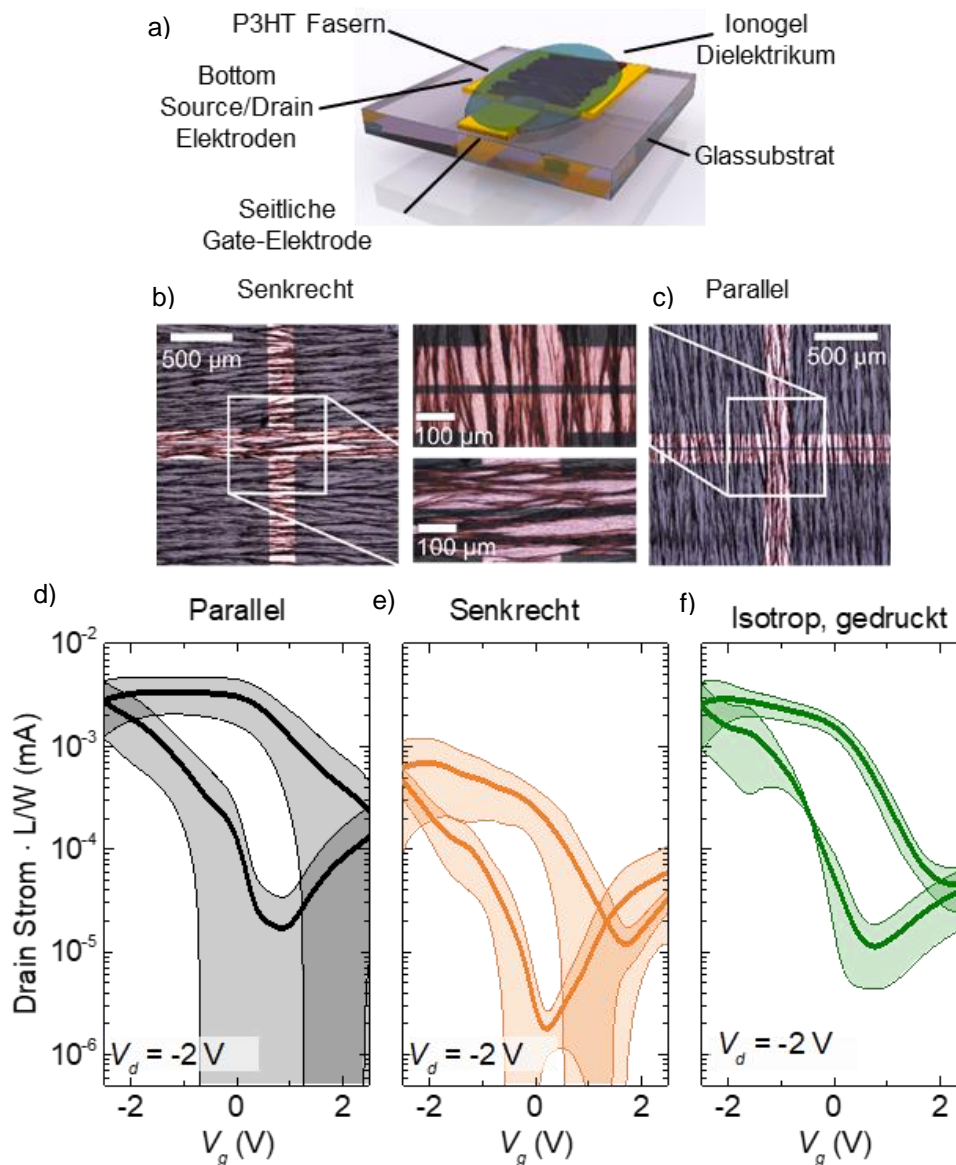
**Abbildung 6.16:** (a) Schematischer Aufbau der *Bottom-Gate* OFETs mit gedruckten P3HT-Fasern. Schematische Seitenansicht einer mit P3HT-Bündeln bedeckten Elektrode (entweder parallel oder senkrecht zur Stromrichtung) mit einem Netzwerk aus kleinen Einzelfasern dazwischen. (b) Mittlere Transfer-Kurven ( $V_d = -5$  V) normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 470 \mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 50$  oder  $20 \mu\text{m}$ . (c) Mittlere lineare Mobilitäten der entsprechenden Transistoren (aus 15 Bauteilen mit  $L = 20 \mu\text{m}$  oder  $L = 50 \mu\text{m}$  bei  $V_d = 2$  V oder  $V_d = 5$  V unter Verwendung der für jede Probe bestimmten Kapazität,  $C \approx 10 \text{ nF/cm}^2$ ), abhängig von der Gatespannung  $V_g$ . (d) Lineare Mobilität, gemittelt von  $V_g = 30$  V bis 15 V.<sup>200</sup>



**Abbildung 6.17:** Output-Eigenschaften der *Bottom-Gate* OFETs mit gedruckten P3HT-Fasern (CB:TCB 1:0.22) (a) parallel und (b) senkrecht zur Stromrichtung, (c) die isotrop gedruckten und (d) schleuderbeschichteten Filme.  $W = 470 \mu\text{m}$ ,  $L = 50 \mu\text{m}$ .<sup>200</sup>

Um den Ladungstransport in den gesamten Faserbündeln zu untersuchen und das volle Potential der erhöhten Mobilität zu nutzen, wurde ein ionisches Gel auf die Fasern und Bündel aufgetragen (Abbildung 6.18(a)), das über ein Side-Gate (sEG-OFET) geladen wird. Es wird erwartet, dass die gesamte Faserschicht von den Ionen penetriert wird,<sup>87,210</sup> also Ladungen in der gesamten Schicht angehäuft werden können, und darüber hinaus, im Gegensatz zu polymerbasierten Dielektrika, trotz der hohen Rauheit der Faserbündel, Gatestromkurzschlüsse verhindert werden. Das Netzwerk der kleinen Fasern sollte in diesem Fall nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Dies wird mit den sEG-OFETs ( $I_d L \cdot W^{-1} \cdot C^{-1} = 0,94 \text{ A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{F}^{-1}$ ), im Vergleich zu den BG-OFETs ( $0,072 \text{ A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{F}^{-1}$ ), durch, eine Größenordnung höhere, Drain-Ströme nach der geometrischer  $W/L$ - und Kapazitäts- $C$ -Korrektur nachgewiesen. Die Mikroskopaufnahmen (Abbildung 6.18(b,c)) zeigen, dass die Faserbündel in diesen Proben nebeneinander liegen, so, wie sie auf die Elektroden und das Glas gedruckt wurden. Die Transfer-Kurven (Abbildung 6.18(d f)) der höchsten Drain-Ströme bestätigen den besten Ladungstransport, wenn die Faserbündel parallel zur Stromrichtung ausgerichtet sind. Im Gegensatz dazu zeigen die senkrecht zur Stromrichtung gedruckten Fasern, aufgrund der Lücken zwischen den Faserbündeln und einer geringen Anzahl von überbrückenden Bündeln, eine Abnahme des Drainstroms um eine Größenordnung. Der gedruckte isotrope Film zeigt Ströme zwischen den parallel und senkrecht ausgerichteten Fasern, was auf eine geringere kristalline Ordnung im Vergleich zu parallel ausgerichteten P3HT-Fasern hindeutet. Alle sEG-OFETs weisen eine große Hysterese und eine nicht ideale Transferkurvenform auf, sodass keine aussagekräftigen Mobilitätswerte extrahiert werden können. Da dies auch bei der isotropen Referenz der Fall ist, scheinen die Ionen nicht dauerhaft in Hohlröhren der Fasern zu verbleiben. Dies lässt sich auch aus dem Misserfolg ableiten, die Transferkurven, durch vorheriges Aufladen des EG-OFETs durch eine angelegte Spannung, zu verschieben. Vielmehr wird die Hysterese auf

eine geringe Ionendiffusionsgeschwindigkeit im Elektrolyten und ein geringes elektrisches Feld durch das seitliche Gate zurückgeführt. Der Austausch des [EMIM][FAP]-basierten Iono-Gels gegen [EMIM][TFSI] auf exakt den gleichen Transistoren, reduziert, trotz des geringeren hydrodynamischen Radius und damit der höheren Diffusionsfähigkeit des [TFSI]-Anions, jedoch nicht die Hysterese. Dennoch ist der Einsatz von Iono-Gel unerlässlich, um einen groben Faserfilm vollständig aufzuladen. Dieser ist notwendig und beweist, dass die ausgerichteten Polymerketten in Faserrichtung den hoch gerichteten Ladungstransport ermöglichen.



**Abbildung 6.18:** (a) Schematischer Aufbau der *Electrolyte-Side-Gated* OFET mit gedruckten P3HT-Fasern. (b,c) Mikroskopische Bilder der aktiven Schicht, die aus CB:TCB 1:0.22 entweder (b) parallel oder (c) senkrecht zur Stromrichtung gedruckt werden. Gedrucktes P3HT aus CB dient als isotrope Referenz. (d,e,f) Gemittelte Transfer-Kurven der sEG-OFETs (aus 4 Bauteilen,  $V_d = -2$  V, Sweep-Rate von  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C = 3,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 4000 \mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ , die schattierten Bereiche zeigen die Fehlerbereich an.<sup>200</sup>

Um die geringe Hysterese der BG-OFETs und die Vollladung der sEG-OFETs zu kombinieren, wurde das Iono-Gel [EMIM][TFSI] direkt auf die Kanalfläche der BG-OFETs appliziert. Die dadurch erhaltenen *Electrolyte-Bottom-Gated* OFETs (bEG-OFETs) ermöglichen den direkten Vergleich mit den identischen Transistoren. Im Vergleich zu den BG-OFETs haben die bEG-OFETs wesentlich höhere Ströme und schalten sich innerhalb von  $V_g = -2$  V voll ein, sodass keine limitierte "flache Grenzfläche" angenommen werden kann, sondern ein *Electrolyte-Gating* erreicht wird. Die Ionen diffundieren in das Parylene-Dielektrikum, sodass das *Electrolyte-Gating* auch nach dem Entfernen des Ionengels der Fasern erfolgt. Da die untere Gate-Elektrode viel näher als eine seitliche Gate-Elektrode (~3 mm) am Kanal liegt (~500 nm), ist das elektrische Feld viel stärker und gleicht die geringe Diffusionsfähigkeit der Ionen im Gel aus. Dadurch wird eine wesentlich geringere Hysterese beobachtet.

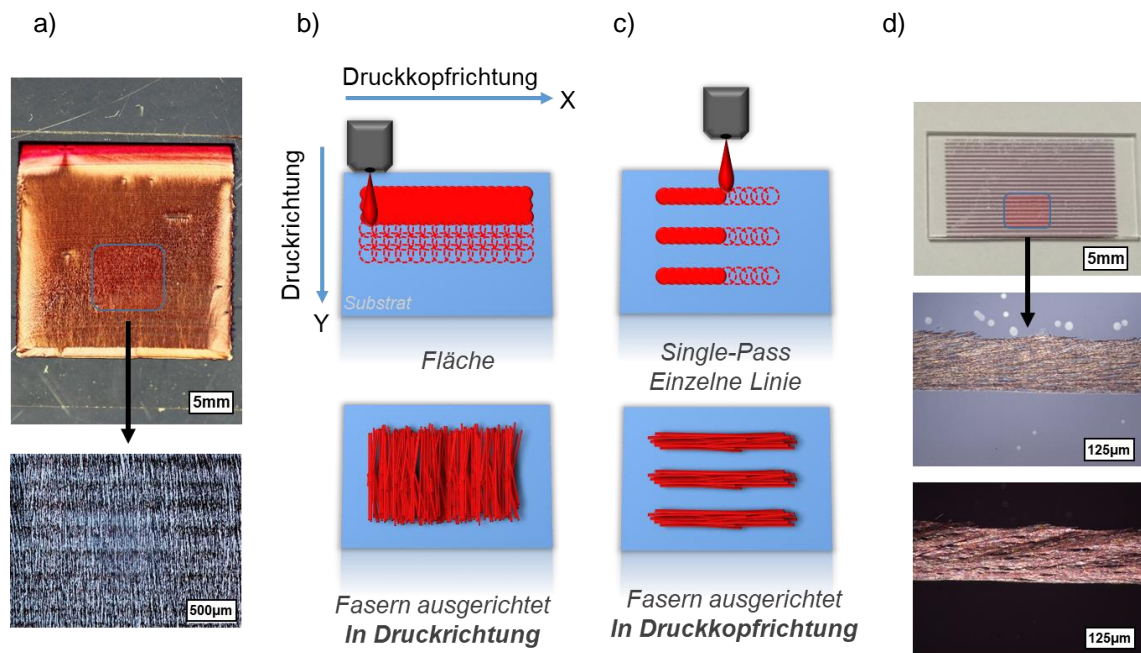
## 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die kontrollierte Abscheidung von ausgerichteten P3HT-Fasern im Tintenstrahl-druck vorgestellt. Gedruckte Faserstrukturen können auf einer Vielzahl von Substraten mit beliebigen Designs und Platzierungen über zentimetergroße Flächen aufgebracht werden. Durch GIWAXS-Messungen und FTIR-Spektroskopie konnten eine nicht-triviale molekulare Anordnung der P3HT Polymerkette in einer radialen Röhrenstruktur mit der Langachse in Faserrichtung nachgewiesen werden. Die anisotrope Struktur der Fasern löst nicht nur anisotrope optische Eigenschaften aus, sondern verbessert auch die OFET-Ladungsträger-Mobilität, die über die von ungeordneten Referenzschichten hinausgeht. Das vorgestellte Verfahren basiert auf einer validierten industriellen Drucktechnik und ist daher vielversprechend für die digitale Abscheidung von hochgeordneten Domänen von Funktionspolymeren.

## 7 Parameterraum für gezielt gedruckte Faserlinien

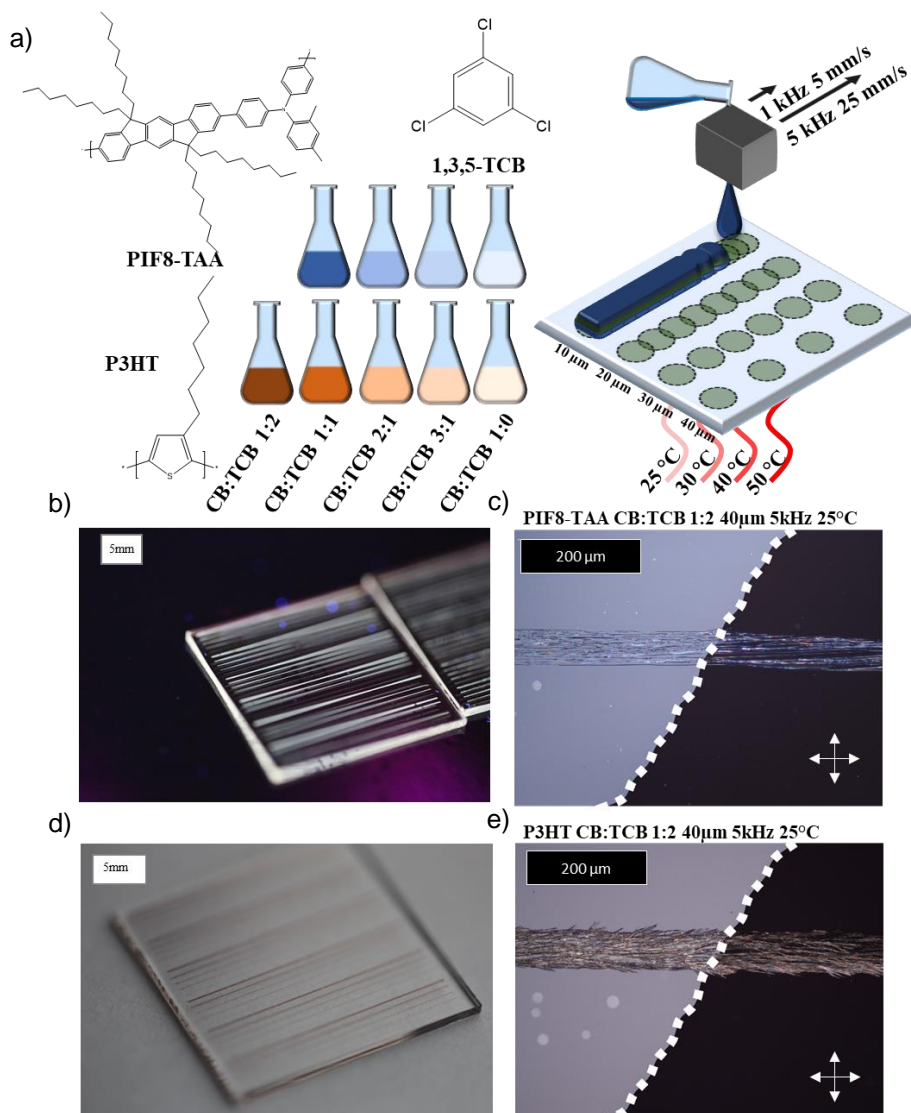
In diesem Kapitel wird die Verwendung von 1,3,5-TCB zur Kristallisation von P3HT und PIF8-TAA vorgestellt. Dafür wurden einzelne Schichten und Muster bei verschiedenen Prozessparametern verdruckt und anschließend charakterisiert. Die Ergebnisse der Druckversuche werden zuerst in den Kapiteln der jeweiligen Prozessparameter vorgestellt: Konzentration TCB und Druckgeschwindigkeit (7.1.1), Substrattemperatur (7.1.2) und Auflösung (7.1.3). In den anschließenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Charakterisierung gedruckter Schichten auf ihre anisotropen Eigenschaften mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie (7.2.1) und polarisationsabhängiger Photolumineszenz-Spektroskopie (7.2.2) vorgestellt.

Die Verwendung von Einkristallen und gerichteten Materialien war die Grundlage für die Entwicklung der Halbleitermikroelektronik und Festkörperphysik. Unabhängig von organischen oder anorganischen Funktionsmaterialien, besitzen diese kristallinen Materialien einzigartige Bauteileigenschaften, welche auf die nahezu perfekte Translationssymmetrie und außergewöhnlich hohe Reinheit zurückzuführen sind. Eine einfache Möglichkeit Halbleiterdünnschichten kostengünstig und mit hohem Durchsatz zu produzieren, könnte mit Drucktechnologien ermöglicht werden. Die parasitären Trocknungseffekte bei der Flüssigprozessierung der Halbleitermaterialien aus organischen Lösungsmitteln, stellen die konventionellen Drucktechnologien vor eine große Herausforderung, hohe Kristallinität in den applizierten getrockneten Schichten zu erlangen. Durch die Verwendung eines kristallinen organischen Substrates, das Bestandteil der Tinte ist, konnte im Kapitel zuvor gezeigt werden, dass organische Polymere mit hoher Anisotropie und Kristallinität auf verschiedenen amorphen Substraten hergestellt werden können. In diesem Kapitel wird der flächige Druckprozess von Kapitel 6.2 erweitert, sodass auch kontrollierte Anisotropie in räumlich abgegrenzten Bereichen innerhalb eines Substrates realisiert werden kann. Grundsätzlich unterschieden sich beide Versuchsreihen in ihrer Druckmusterfläche. Während die Versuche und Experimente in Kapitel 6.2 auf große Flächen angewiesen sind um anisotrope Polymerfasern zu erlangen, konzentriert sich diese Experimentreihe auf einzeln abgesetzte Linien entlang der Druckkopfrichtung, wie in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt. Die Notwendigkeit des flächigen Drucks schränkt die Ergebnisse von Kapitel 6.2 in möglichen elektronischen Bauteilanwendungen stark ein. In diesem Kapitel soll durch eine ausführliche Prozessparameterstudie diese Hürde überwunden werden. Dabei werden die Halbleiterpolymere P3HT und PIF8-TAA verwendet, welche einen inhärenten unterschiedlich hohen Grad an Kristallinität in konventionellen applizierten Schichten aufweisen. Die Schichten werden mit verschiedenen Prozess- und Druckparametern mit dem Tintenstrahl gedruckt, und die getrockneten Schichten mit taktilem Profilometrie, Raman-Spektroskopie und polarisationsabhängiger Photolumineszenz charakterisiert.



**Abbildung 7.1:** (a, oben) Foto von einer P3HT-Schicht mit Fasern in Druckrichtung mit CB:TCB 1:0.22 auf Glas und (unten) eine Mikroskopaufnahme der Fasern. (b) Schematische Darstellung der flächig gedruckter Fasern. (c) Schematische Darstellung des Einzel-Linien-Druckprozesses. (d, oben) Foto gedruckter Linien von P3HT auf Glas, (Mitte) Mikroskopaufnahme einer Linie mit P3HT-Fasern mit Orientierung in Druckkopfrichtung und (unten) Mikroskopaufnahme mit gekreuzten Polarisatoren.

## 7.1 Druckparameter



**Abbildung 7.2:** (a) Schematische Darstellung der möglichen Prozessparameter für P3HT, PIF8-TAA, Verhältnis und Konzentration von CB zu TCB, Auflösung, Druckgeschwindigkeit und Substrattemperatur. (b,d) Foto eines bedruckten 25\*25 mm Glassubstrates unter UV-Belichtung mit PIF8-TAA und P3HT. (c,e) Linker Teiles des Fotos entspricht der Hellfeldaufnahme, der rechte Teil zeigt die Mikroskopaufnahme einer gedruckten PIF8-TAA und P3HT Linie mit gekreuzten Polarisatoren, deren Orientierungen durch die Pfeile angezeigt werden.

Grundlage für den hier vorgestellten Prozess zum Ausrichten von P3HT und PIF8-TAA, sind die organischen Kristalle von 1,3,5-TCB. Da es sich in gelöster Form in der Tinte als Lösungsmittelbestandteil befindet, muss es erst nach der Applikation auf dem entsprechenden Substrat aus dem Nassfilm auskristallisieren, um als Substrat zum epitaktischen Aufwachsen für die gelösten Polymere zur Verfügung zu stehen. Alle Effekte, die eine solche Kristallisation auslösen, verhindern oder beeinflussen, müssen hierfür berücksichtigt werden. Die Konzentration von 1,3,5-TCB in dem verwendeten Trägerlösungsmittel CB stellt dabei einen der wichtigsten Parameter dar. Beide Stoffe sind nur endlich ineinander löslich, was abhängig von der



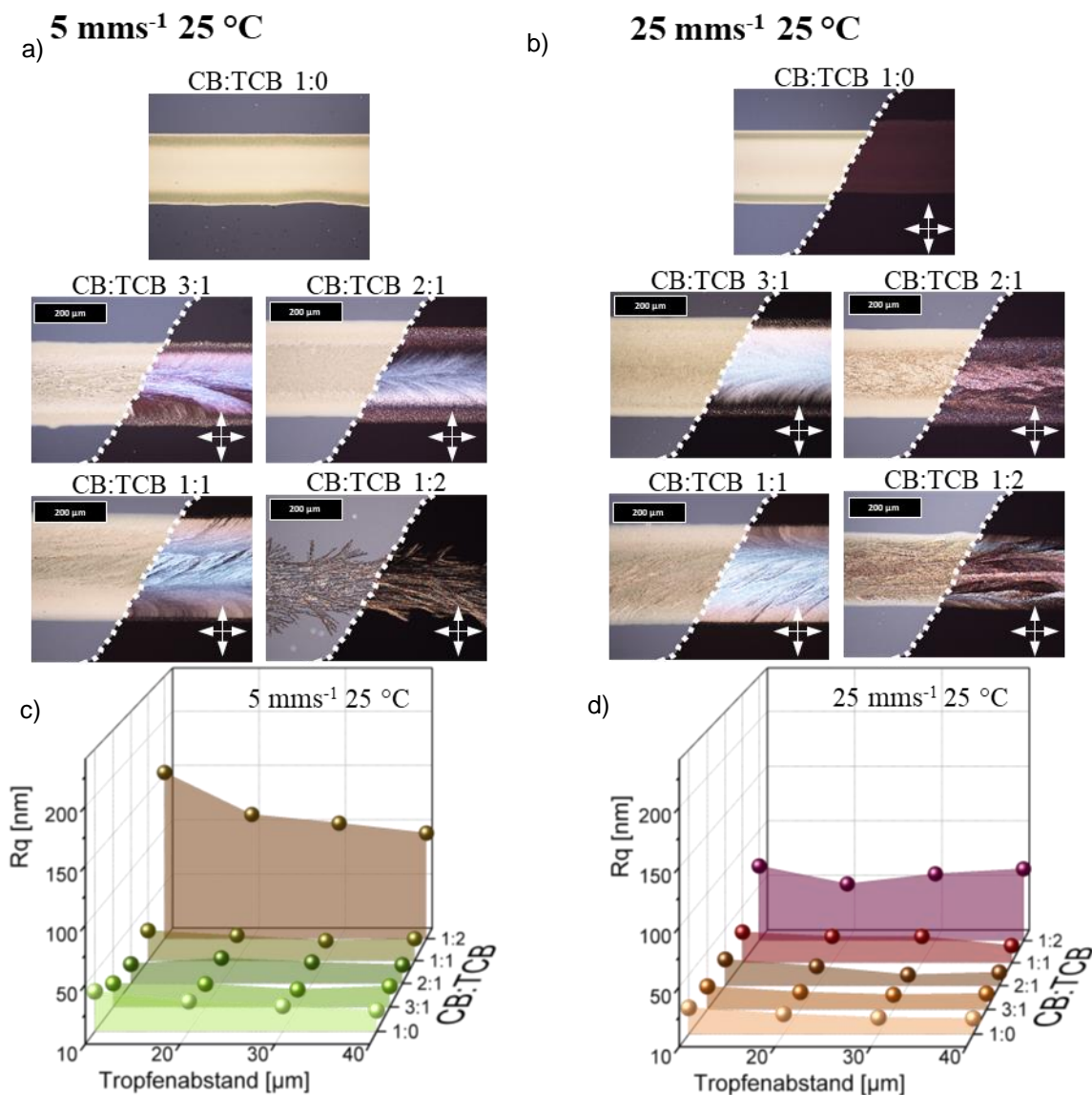
Temperatur ist. Bei 25 °C ist das maximale Verhältnis von CB zu 1,3,5-TCB bei ca. 1:1.5 erreicht. Dementsprechend sollten Tinten mit einer höheren TCB-Konzentration auch zu einer schnelleren Kristallisation führen, da während der fortschreitenden Trocknung des gedruckten Nassfilms schneller der übersättigte Zustand erreicht wird. Da die Temperatur des Substrates kontrolliert werden kann, wirken sich auch verschiedene Trocknungsgeschwindigkeiten und TCB-Löslichkeiten unterschiedlich auf die verschiedenen Tinten aus. Darüber hinaus spielt auch die Nassfilmdicke eine entscheidende Rolle, da ein hoher Nassfilm eine längere Zeit braucht, um zu trocknen und somit Gleichgewichtszustände die Trocknung dominieren können. Die Nassfilmdicke lässt sich über die Auflösung des Druckmusters variieren.

Das verwendete Halbleiterpolymer PIF8-TAA besitzt in seiner Polymerkette eine Methyl-Phenyl-Amin Monomereinheit. Diese weist eine tetraederische Konfiguration auf, welche in jeder Ecke eine Aryleinheit und ein nichtbindendes Elektronenpaar des Stickstoffs zeigt. Die Polymerkette besitzt daher eine nicht-planare Konfiguration mit hohem Rotationsfreiheitsgrad und einem hohen Bindungswinkel zwischen den einzelnen Monomerblöcken, welche zu einer amorphen Mikro- und Nanostruktur führen. Durch die reduzierten planaren  $\pi$ -Wechselwirkungen zeigt das Polymer eine erhöhte Löslichkeit gegenüber z.B. P3HT und tendiert bei Übersättigung zur Gelierung.

Um die Einflüsse des Kristallisationsmittels 1,3,5-TCB bei P3HT und PIF8-TAA auf das Druckergebnis zu untersuchen, wurden Experimentreihen mit unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt. Es wurde das Verhältnis CB:TCB mit 1:0, 3:1, 2:1, 1:1 und 1:2 variiert. Bei dem Verhältnis 1:2 handelt es sich um eine übersättigte Lösung bei Raumtemperatur, daher wurden das Tintenreservoir und der Druckkopf auf mindestens 45 °C beheizt, um feststofffreie Tinte zu erhalten. Die 25\*25 mm Glassubstrate wurden bei Temperaturen von 25 °C, 30 °C, 40 °C und 50 °C mit einem 5  $\mu\text{m}$  Raster und den Tropfenfrequenzen von jeweils 1 kHz und 5 kHz bedruckt, was einer Druckgeschwindigkeit von 5  $\text{mms}^{-1}$  und 25  $\text{mms}^{-1}$  entspricht. Ein Druckmuster bestand aus vier 20 mm langen Linien in Druckkopfrichtung, mit den Tropfenabständen von jeweils 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$ . Diese basierten alle auf einem 5  $\mu\text{m}$  Raster, welches für jede Auflösung eine konstante Druckgeschwindigkeit ermöglichte. Dieses Druckmuster wurde fünf Mal pro Substrat, bei konstanter Temperatur und Druckgeschwindigkeit, für jeweils eine Tinte, mit nur einer Düse appliziert. Die Konzentration aller verwendeten Tinten von P3HT und PIF8-TAA betrug 20 g/L. Alle Substrate wurden über Nacht im Vakuum getrocknet, um das verbleibende TCB aus den gedruckten Fasern zu entfernen. Eine Übersicht über die verschiedenen Materialien und Prozessparameter ist in Abbildung 7.2(a) schematisch illustriert.

### 7.1.1 Konzentration des Kristallisationsmittels und Druckgeschwindigkeit

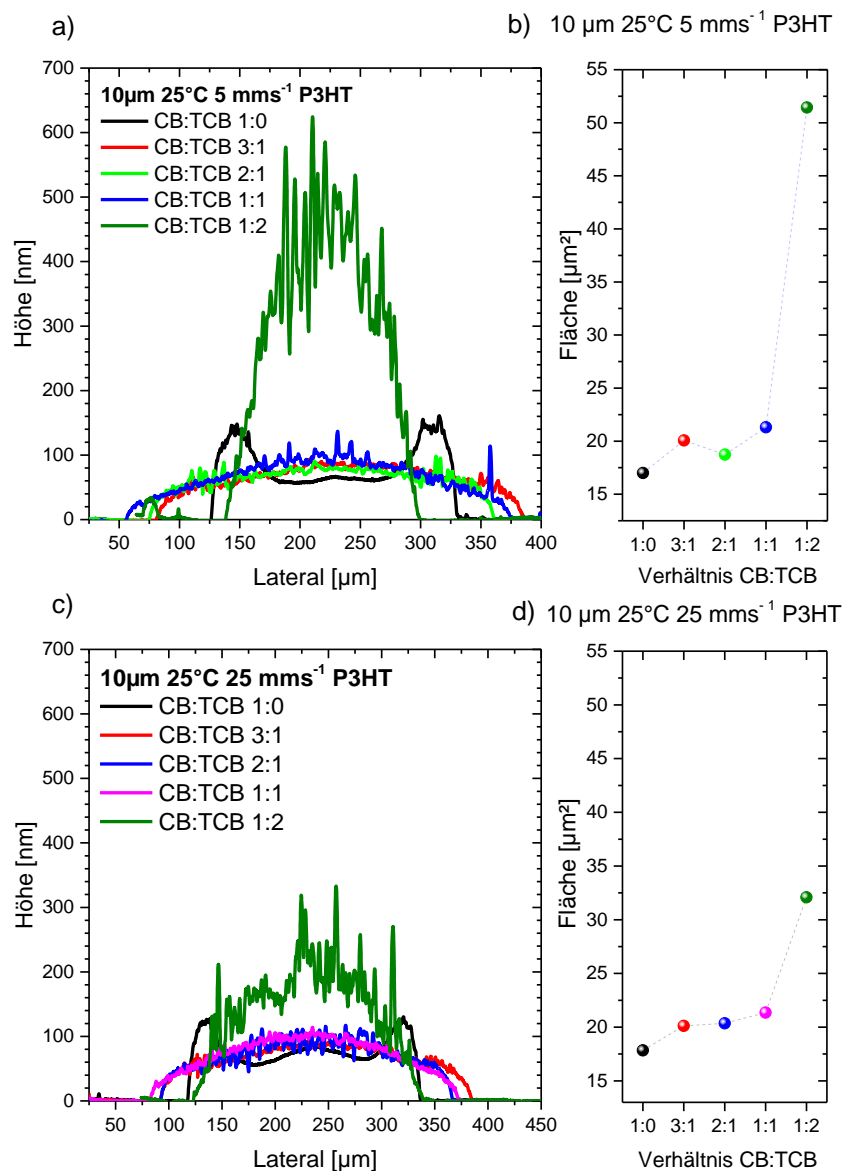
Abbildung 7.3(a,b) zeigt Mikroskopaufnahmen mit und ohne Kreuzpolarisation von gedruckten P3HT-Linienschichten mit einem konstanten Tropfenabstand von 10  $\mu\text{m}$  bei 25 °C und zunehmender TCB-Konzentration für die Geschwindigkeiten 5  $\text{mms}^{-1}$  und 25  $\text{mms}^{-1}$ . Die Kreuzpolarisationsaufnahmen zeigen deutliche Doppelbrechungseffekte und lassen auf kristalline Bereiche in den gedruckten Linien schließen. Zur Schichtcharakterisierung wurden Querschnittprofile der einzelnen Linien mit taktilem Profilometrie vermessen und die Rauheit der Schichten bestimmt.



**Abbildung 7.3:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  für P3HT und einem Tropfenabstand von  $10 \mu\text{m}$  mit (a)  $1 \text{ kHz}$  bzw.  $5 \text{ mms}^{-1}$  und (b)  $5 \text{ kHz}$  bzw.  $25 \text{ mms}^{-1}$ . Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  für (c)  $1 \text{ kHz}$  und (d)  $5 \text{ kHz}$ .

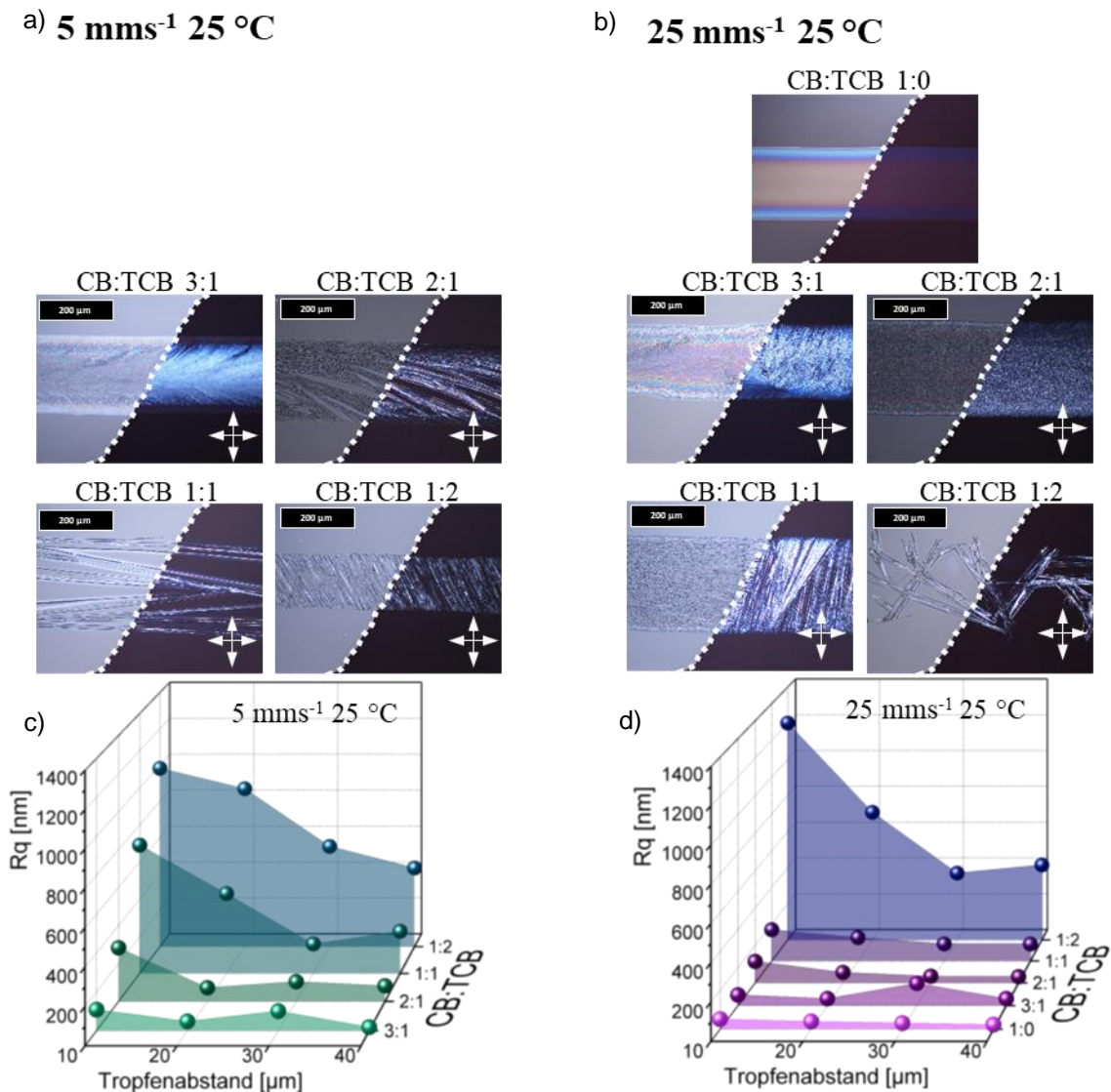
Unter der Annahme, dass die getrockneten Schichten epitaktisch auf die TCB Kristalle aufgewachsen sind, sollten nanoskopische und makroskopische Halbleiterfasern entstehen, welche die Rauheit der Schicht bestimmen sollten, da die applizierte Menge an Halbleitermaterial gleich bleibt. Dementsprechend sollten hohe Rauheitswerte auf große Fasern hindeuten. Die entsprechend gemessenen Werte sind in Abbildung 7.3(c,d) dargestellt. Entgegen der Vermutung, bewirkt eine Erhöhung der TCB-Konzentration, auf den ersten Blick keine Steigerung des Rauheitswertes. Unter Betrachtung der Einzelprofile in **Abbildung 7.4(a,c)**, zeigt sich, dass das Referenzexperiment der gedruckten Linie ohne TCB eine ausgeprägte Randüberhöhung aufweist, wie es für ein Einlösmittel-Tintensystem zu erwarten ist. Die Schicht an sich ist glatt, jedoch

kommt es durch den makroskopischen *Coffee-Ring* zu dem entsprechenden erhöhten Wert für die Rauheit. Die Schichten mit zunehmender TCB-Konzentration zeigen im Gegensatz dazu keine Randüberhöhungen. Dies kann daran liegen, dass TCB als hochsiedendes Lösungsmittel fungiert und eine *Coffee-Ring*-bildung unterdrückt. Auf der anderen Seite führt die Kristallisation von TCB zu einer schlagartigen Immobilisierung der Schicht und konserviert den Nassfilmzustand, noch bevor es zu weiteren Trocknungseffekten kommen kann. Vergleicht man die Fläche unter den Querschnittprofilen, kann man eine tendenzielle Flächenzunahme erkennen (**Abbildung 7.4(b,d)**), welche bei gleichbleibender Materialmenge auf eine Volumenzunahme der Schicht schließen lässt. Diese ist auf die Hohlräume bei der Faserbildung zurückzuführen.



**Abbildung 7.4:** Repräsentative Höhenprofile von gedruckten P3HT-Linien mit einem Tropfenabstand von 10 µm mit verschiedenen TCB-Konzentrationen bei 25 °C mit (a) 1 kHz bzw. 5 mm/s<sup>-1</sup> und (c) 5 kHz bzw. 25 mm/s<sup>-1</sup>. (b,d) Berechnete Flächen unter den Höhenprofilen von jeweils (a) und (c).

Die Faserdurchmesser liegen im Nanometerbereich und sind vergleichbar mit den Schichten von Müller et al. und Dörling et al.<sup>56,58,211</sup> Es kommt zu einer sprunghaften Zunahme der Rauheit für die übersättigte Tinte mit der Zusammensetzung CB:TCB 1:2. In Abbildung 7.3(a) sieht man in den Mikroskopaufnahmen, dass sich auch das Erscheinungsbild der Schichten geändert hat. Es handelt es sich um deutlich größere Fasern mit mehreren Mikrometern im Durchmesser und entsprechen den Fasern, die zuvor im Kapitel 6.2 für den flächigen Druck erhalten wurden. Generell zeigen alle Schichten mit Fasern keilförmig bis vollständig parallel in die Druckkopfrichtung. Während der Trocknung verdunstet Lösungsmittel bevorzugt an den Rändern der gedruckten Linien, was zu einem Konzentrationsgradienten vom Linienrand zur Linienmitte führt. Der Rand sollte daher weniger CB und TCB enthalten und eine bereits erhöhte Konzentration an P3HT aufweisen. Während der fortschreitenden Trocknung des Nassfilms wird die kritische Konzentration an TCB überschritten und es beginnt aus der Schicht auszukristallisieren. Durch den bereits vorhandenen Konzentrationsgradienten vom Linienrand zur Linienmitte, kommt es zu einer keilförmigen Kristallisation entlang des Nassfilms zum angetrockneten Rand hin, sprich, vom Inneren des Nassfilms mit hoher TCB-Konzentration, zum Linienrand. Mit steigender TCB-Konzentration in den Tintensystemen wird dieser Trocknungsgradient vernachlässigbar und die Fasern verlaufen entlang bzw. parallel zur gedruckten Linie in Druckkopfrichtung.

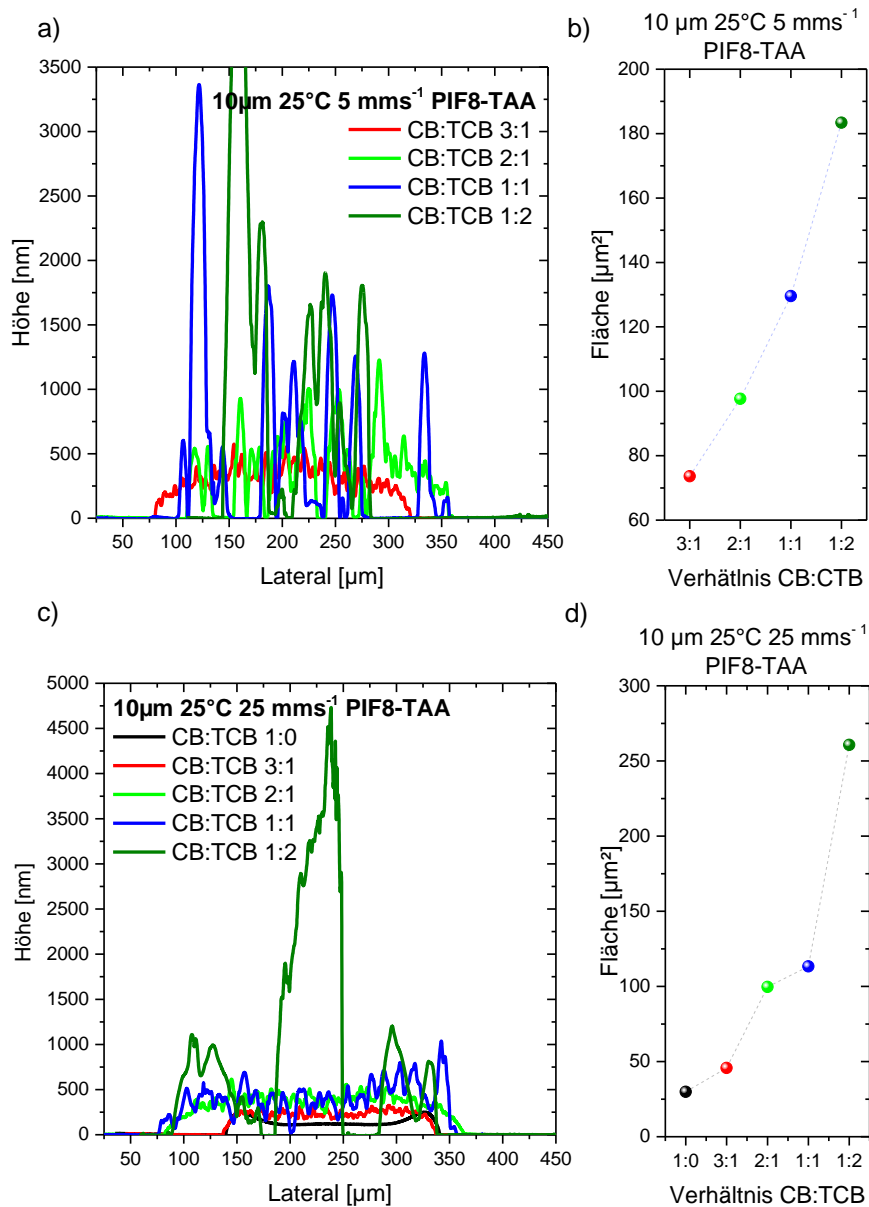


**Abbildung 7.5:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen bei  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  für PIF8-TAA und einem Tropfenabstand von  $10 \text{ } \mu\text{m}$  mit (a)  $1 \text{ kHz}$  bzw.  $5 \text{ mms}^{-1}$  und (b)  $5 \text{ kHz}$  bzw.  $25 \text{ mms}^{-1}$ . Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  für (c)  $1 \text{ kHz}$  und (d)  $5 \text{ kHz}$ .

Die Mikroskopaufnahmen der korrespondierenden PIF8-TAA Druckreihe sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Es konnten keine Referenzproben ohne TCB mit  $1 \text{ kHz}$  gedruckt werden, da keine Waveform und Druckparameter gefunden wurden, um eine stabile und kontinuierliche Tropfenbildung zu erzeugen.

Im Gegensatz zu den in der Literatur hergestellten Schichten durch Schleuderbeschichtung, zeigen die gedruckten Schichten mit TCB, bei gekreuzten Polarisatoren, deutliche Doppelbrechung, welche auf kristalline Eigenschaften und Bereiche hindeutet.<sup>156</sup> Bei der Rauheitsbestimmung der Schichten, welche in Abbildung 7.5(c,d) dargestellt ist, zeigt sich ein deutlicher Größenunterschied zu P3HT, in Abbildung 7.3(c,d).

Bei steigender TCB-Konzentration nimmt der Rauheitswert kontinuierlich zu, welcher bei einer geringeren Druckgeschwindigkeit von  $5 \text{ mms}^{-1}$  im Vergleich zu  $25 \text{ mms}^{-1}$  besonders ausgeprägt ist.



**Abbildung 7.6:** Repräsentative Höhenprofile von gedruckten PIF8-TAA Linien mit einem Tropfenabstand von  $10 \mu\text{m}$  und verschiedenen TCB-Konzentrationen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  mit (a)  $1 \text{ kHz}$  bzw.  $5 \text{ mms}^{-1}$  und (c)  $5 \text{ kHz}$  bzw.  $25 \text{ mms}^{-1}$ . (b,d) Berechnete Flächen unter den Höhenprofilen von jeweils (a) und (c).

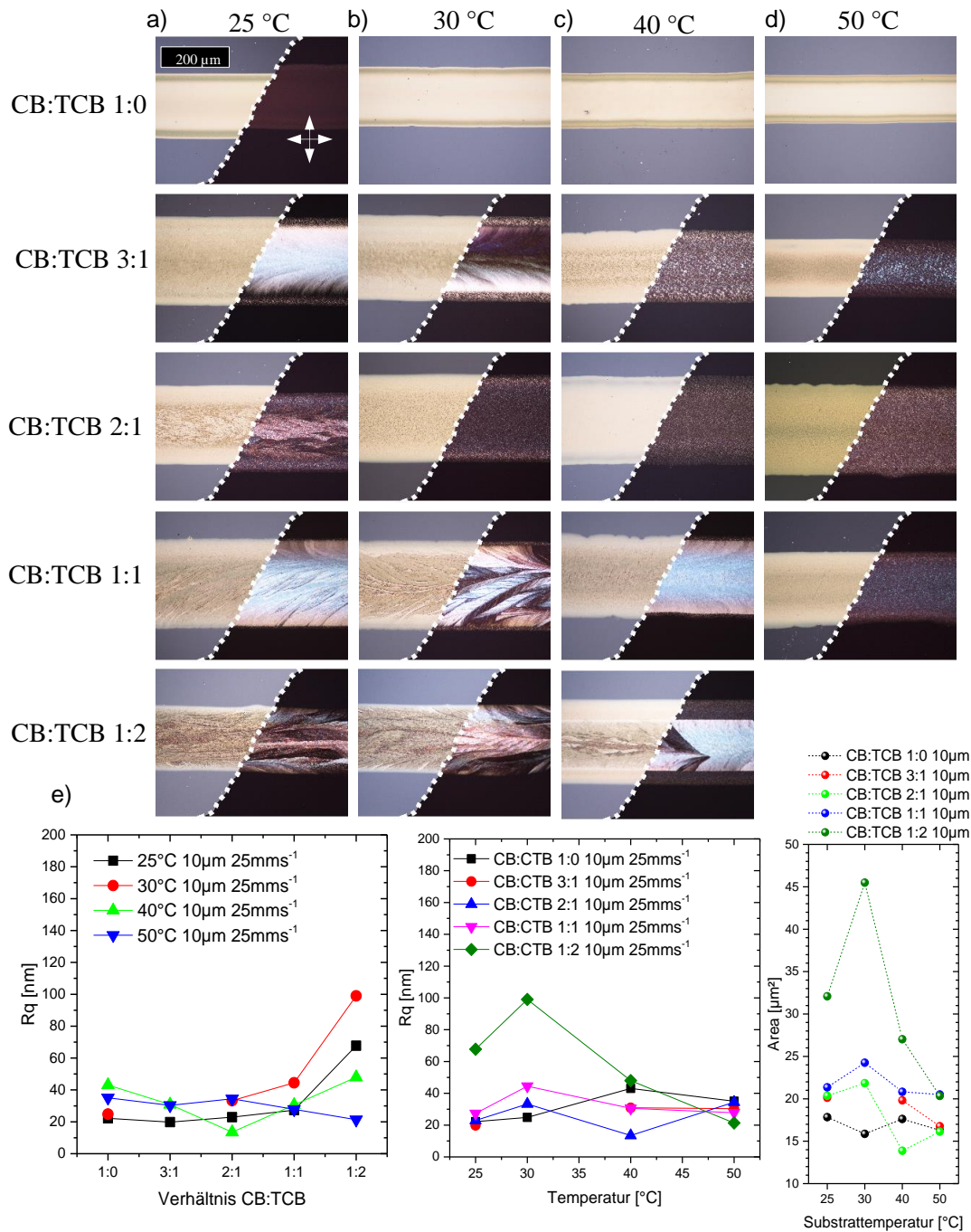
Die erhaltenen PIF8-TAA-Fasern sind im Vergleich zu P3HT deutlich größer in ihrem Durchmesser und weisen sehr große Zwischenräume ohne Material auf. Die Fasern liegen als geöffnete Röhren vor, mit Durchmessern bis zu  $20 \mu\text{m}$  (vergleichbare Beobachtungen wurde für das Polymermaterialien PTAA gemacht Abbildung 5.19). Diese Faserstrukturen besitzen Strukturhöhen, die vergleichbar mit den erwarteten

Nassfilmdicken für die entsprechenden Druckparameter wie in Abbildung 7.5(b) für  $25 \text{ mms}^{-1}$  und CB:TCB 1:2 sind. Darüber hinaus wurden auch Fasern in der Größenordnung von wenigen Mikrometern (Abbildung 7.5(a)  $5 \text{ mms}^{-1}$  CB:TCB 2:1), vergleichbar mit den P3HT-Fasern aus Kapitel 6.2, und Fasern in Nanometerbereich (Abbildung 7.5(b)  $25 \text{ mms}^{-1}$  CB:TCB 2:1), erhalten. Die Profilmessungen der Fasern und deren korrespondierende Volumenzunahme für eine konstante Materialapplizierung in Abbildung 7.6 sind starke Indizien für große Hohlräume in den Strukturen.

P3HT und PIF8-TAA wurden mit den gleichen Prozessparametern appliziert, das Erscheinungsbild der erhaltenen getrockneten Schichten zeigt messbare und phänomenologische Unterschiede. Eine mögliche Ursache ist die unterschiedliche chemische Natur der beiden Halbleiterpolymere. Während P3HT einen semikristallinen Charakter besitzt und bevorzugt planare intra- und intermolekulare Wechselwirkungen ausbildet, gilt PIF8-TAA als amorphes Material, das auf Grund seiner chemischen Natur nur schwer planare Wechselwirkungen eingehen kann.<sup>156</sup> Darüber hinaus zeigt P3HT ein geringeres Löslichkeitsverhalten als PIF8-TAA. Unter Anbetracht dieser Eigenschaften, verlaufen auch Trocknungsabläufe dieser beiden Materialien auf unterschiedliche Art und Weise und beeinflussen so die Kristallisation von TCB. Während P3HT schon in frühen Phasen der Trocknung zur Agglomeration neigt und dadurch als Kristallisationskeim für TCB dienen kann, wird PIF8-TAA auf Grund seiner erhöhten Löslichkeit erst in einem späteren Trocknungsverlauf ausfallen. In letzterem Fall wäre die Kristallisation als unabhängig vom gelösten Halbleitermaterial zu betrachten, im Gegensatz zu P3HT, welches die Kristallisation von TCB erst auslösen kann oder zusätzlich verstärkt. Zusätzlich wird nach der Kristallisation von TCB dem Nassfilm schlagartig ein Lösungsmittelbestandteil entzogen und die Konzentration des Halbleitermaterials drastisch erhöht. Mit P3HT könnte dadurch sofort eine übersättigte Lösung in dem verbleibenden CB entstehen. Bei PIF8-TAA könnte die Löslichkeit im verbleibenden CB genügen in Lösung zu bleiben oder eine Gelierung hervorzurufen, statt sofort zu agglomerieren. In beiden Fällen kommt es zum epitaktischen Aufwachsen auf den gebildeten TCB-Kristallen und so zeigt PIF8-TAA, das sonst als amorph bekannt ist, Doppelbrechungseffekte. Bei geringeren Konzentration von TCB sind die Bereiche zwischen den Fasern teilweise mit nicht gerichteten Polymer auf dem Substrat beschichtet. Bei den PIF8-TAA Fasern bei CB:TCB 1:2 wurden selbst in den großen Bereichen, zwischen den Fasern, kein ungerichtetes Polymer identifiziert. Dies weist auf eine hohe Affinität zur Anlagerung, von PIF8-TAA an den TCB-Kristall zu binden, hin.

Beide Materialien zeigen einen unterschiedlichen Ausrichtungsgrad entlang der Druckkopfrichtung. Während P3HT generell eine Vorzugsrichtung parallel zur Druckkopfrichtung aufweist, zeigen die Schichten aus PIF8-TAA geringes bis gar keine Vorzugsrichtung. Innerhalb einer gedruckten Linie von PIF8-TAA kommt es bei den verwendeten Prozessparametern, bevorzugt zu Bereichen mit unterschiedlicher Faserausrichtung. Eine mögliche Ursache kann in der Dichte der Kristallisationskeime an TCB innerhalb einer trocknenden Schicht liegen, welche unabhängig voneinander entstehen und unterschiedliche Ausrichtungen besitzen. Da P3HT eine geringere maximale Löslichkeit als PIF8-TAA besitzt und darüber hinaus einfacher organische Kristalle ausbilden kann, sollte dementsprechend P3HT früh viele Kristallisationskeime ausbilden, welche während der fortschreitenden Trocknung Fasern in Druckkopfrichtung wachsen lassen.

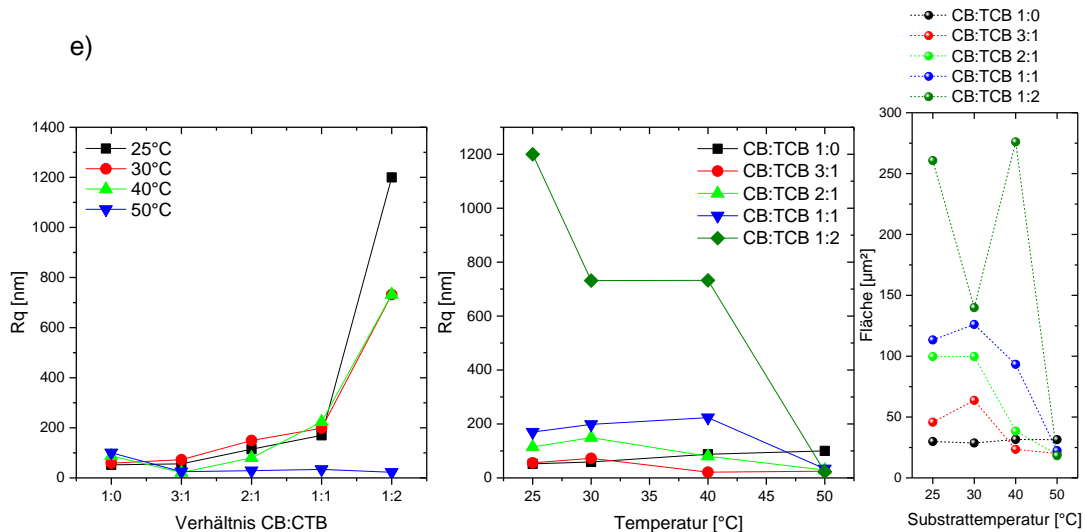
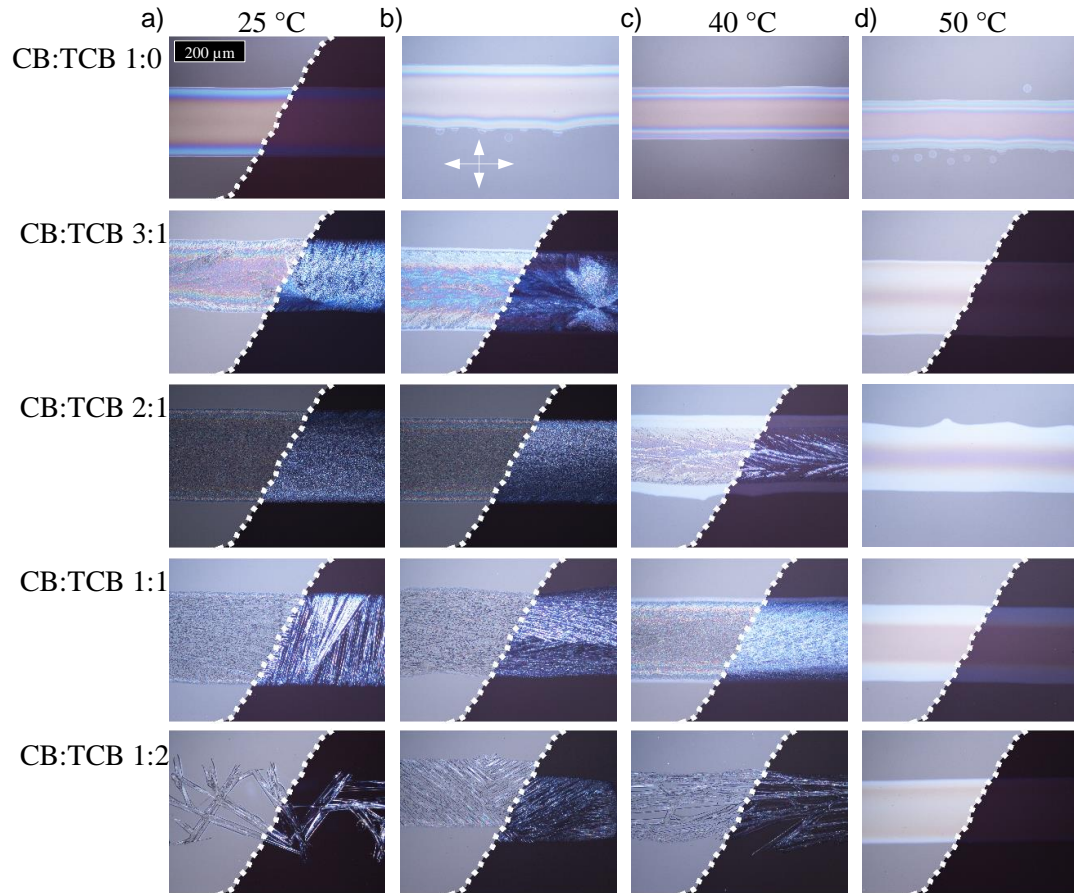
## 7.1.2 Substrattemperatur

P3HT 10  $\mu\text{m}$  5 kHz 25 mm/s

**Abbildung 7.7:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen CB:TCB und korrespondierenden repräsentativen Höhenprofilaufnahmen bei einer Substrattemperatur von (a) 25 °C, (b) 30 °C; (c) 40 °C und (d) 50 °C für P3HT und einem Tropfenabstand von 10  $\mu\text{m}$  mit 5 kHz bzw. 25  $\text{mms}^{-1}$ . (e) Höhenprofile der Rauheitswerte der verschiedenen TCB-Konzentrationen (links) Substrattemperaturen (Mitte) und den korrespondierenden berechneten Flächen unter den Höhenprofilen (rechts).



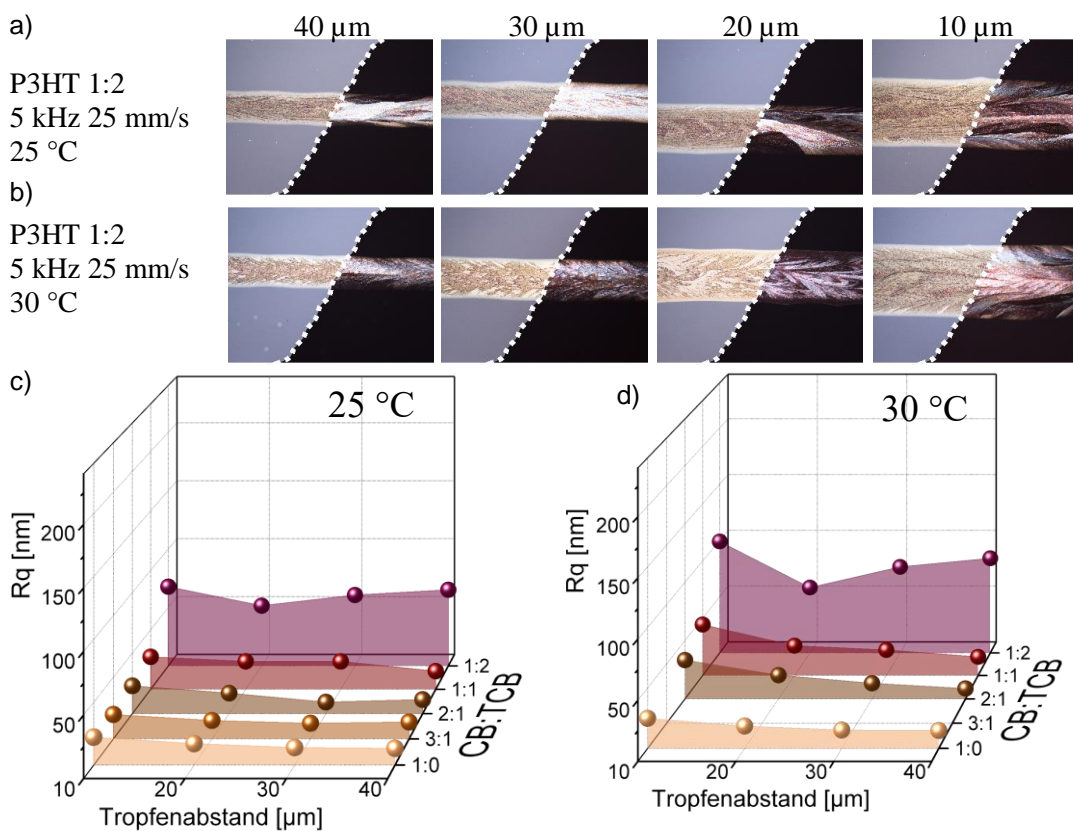
In Abbildung 7.7 sind die Ergebnisse für Linien aus P3HT für einen Tropfenabstand von 10  $\mu\text{m}$  und den TCB-Konzentrationen mit CB:TCB 1:0, 3:1, 2:1, 1:1 und 1:2, für die Substrattemperaturen 25 °C, 30 °C, 40 °C und 50 °C für 25  $\text{mm s}^{-1}$  dargestellt. Abbildung 7.7(b) zeigt die Profilaufnahmen der Referenzproben ohne TCB, welche mit steigender Temperatur eine Zunahme der Randüberhöhung der getrockneten Linien besitzen. Durch die Zugabe von TCB wird der Coffee-Ring unterdrückt und selbst bei hohen Substrattemperaturen werden keine Randüberhöhungen gemessen. In den Mikroskopaufnahmen kann man erkennen, dass bei einer Temperatur von 50 °C keine gerichteten Schichten mehr erhalten wurden. 1,3,5-TCB besitzt einen Schmelzpunkt von 63 °C und sollte daher bei 50 °C als Feststoff vorliegen. Gleichzeitig steigt mit erhöhter Temperatur auch die Löslichkeit von TCB in CB. Die kreuzpolarisierten Aufnahmen bei 50 °C zeigen keine kristallinen Domänen, vergleichbar mit literaturbekannten polykristallinen Schichten von P3HT mit einem Hochsieder.<sup>43,212,213</sup> Daher ist zu vermuten, dass in diesem Fall TCB nicht als Kristallisationsvorlage fungiert, sondern als hochsiedendes Lösungsmittel, wie z.B. 1,2,4-TCB. Während der Trocknung kommt es zu zwei temperaturabhängigen Effekten, welche die Kristallisation von TCB beeinflussen. Mit erhöhter Temperatur steigen auch die Verdampfungsraten von CB und 1,3,5-TCB, wobei die Verdampfungsrate von CB um zwei Größenordnungen höher ist, als jene von TCB. Zum anderen wird jeweils die maximale Löslichkeit des Halbleitermaterials in der Tinte, sowie von TCB in CB erhöht. Dies bedeutet für TCB als Kristallisationsvorlage, dass mit steigender Temperatur bei geringer Konzentration, eine Kristallisation unwahrscheinlicher wird, da es schneller verdampft und besser gelöst wird und damit tendenziell die Funktion eines Co-Lösungsmittels mit hohem Siedepunkt einnimmt. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich die Profile von PIF8-TAA in Abbildung 7.8 anschaut, da hier mehrere Größenordnungen zwischen der Referenz ohne TCB und der CB:TCB 1:2 Probe liegen. Um bei dieser Betrachtung die Randeffekte bei höheren Temperaturen zu vernachlässigen, ist der Vergleich der Flächen unter den Profilen zu bevorzugen. Während die Fläche für CB:TCB 1:0 erwartungsgemäß konstant bleibt, variiert die Fläche für die Proben mit TCB gering, im Vergleich zu den gemessenen Rauheitswerten der jeweiligen Proben. Bei 50 °C Substrattemperatur fallen die Flächen in einem Bereich mit der Referenzprobe zusammen, was sich auch mit dem Erscheinungsbild der Mikroskopaufnahmen deckt, da hier keine Fasern oder gerichtete Bereiche mehr identifiziert werden können. Bei den Temperaturen 30 ° und 40 °C erscheinen mehr gedruckte Schichten von PIF8-TAA mit einem höheren Grad an gerichteter Orientierung in Druckkopfrichtung entlang der Linie. Grundsätzlich sind auch hier die Linien oft in Bereiche mit unterschiedlicher Faserorientierung unterteilt. Ursache hierfür könnte die erhöhte Verdampfungsrate von CB sein, welche die Trocknung schneller vorantreibt und damit das verbleibende TCB im Nassfilm schneller an die maximale Sättigung gelangt. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit des Auskristallisierens von TCB und es entstehen weniger Kristallisationskeime, die eine gezieltere Kristallisation entlang der trocknenden Linie auslösen.

PIF8-TAA 10  $\mu\text{m}$  5 kHz 25 mm/s

**Abbildung 7.8:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen CB:TCB mit korrespondierenden repräsentativen Höhenprofilaufnahmen mit der Substrattemperatur (a) 25 °C, (b) 30 °C; (c) 40 °C und (d) 50 °C für PIF8-TAA und einem Tropfenabstand von 10  $\mu\text{m}$  mit 5 kHz bzw. 25  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . (e) Höhenprofile der Rauheitswerte der verschiedenen TCB-Konzentrationen (links), Substrattemperaturen (Mitte) und den korrespondierenden berechneten Flächen unter den Höhenprofilen (rechts).

### 7.1.3 Auflösung und Druckgeschwindigkeit

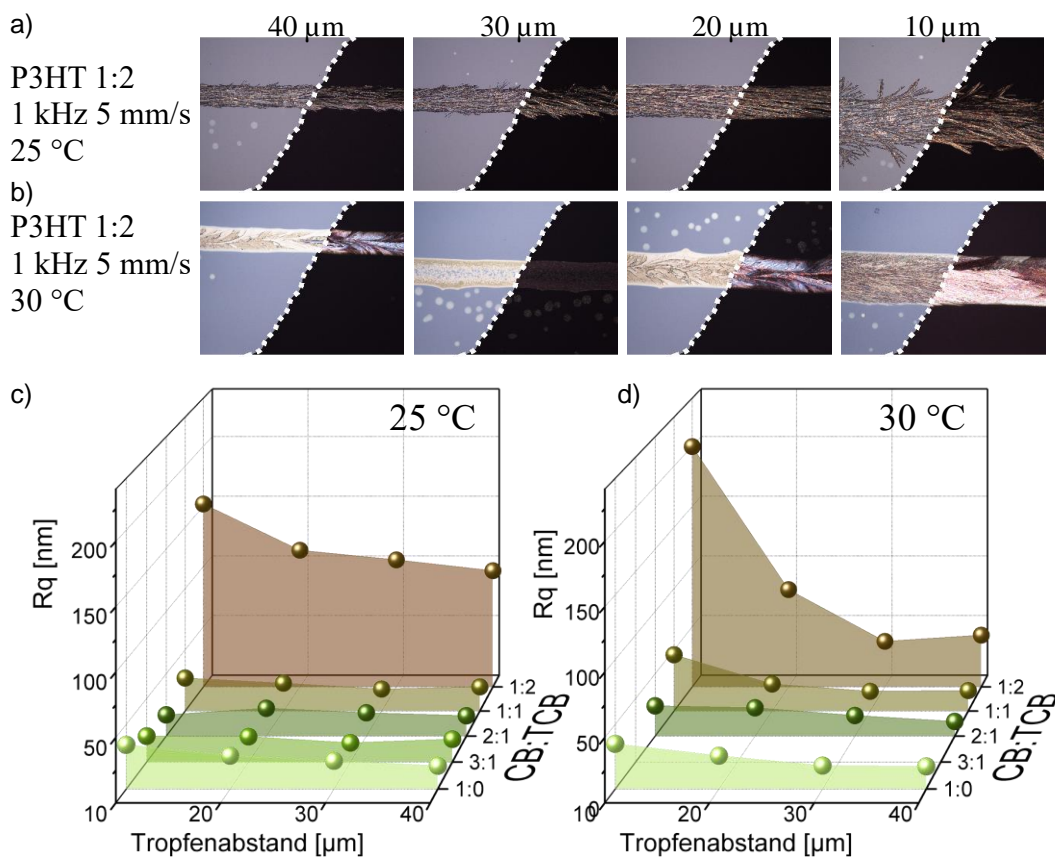
Die Nassfilmdicke und die Menge der abgesetzten Tropfen pro Linie kann durch die Änderung des Tropfenabstands geändert werden. Der in dieser Arbeit verwendete Drucker, bestimmt die Druckgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Auflösung und der verwendeten Tropfenerzeugungsfrequenz. Um die Druckgeschwindigkeit für die verschiedenen Auflösungen 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$  konstant zu halten, wurde ein Druckmuster auf Basis eines 5  $\mu\text{m}$  Rasters erstellt und der Tropfenabstand für die verschiedenen Auflösungen manuell eingestellt, sodass eine vorgegebene Tropfenerzeugungsfrequenz von 1 kHz und 5 kHz zu einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von jeweils 5  $\text{mm s}^{-1}$  und 25  $\text{mm s}^{-1}$  führen. Die Durchmesser einzelner Tropfen der verwendeten Tinten liegen weit über 80  $\mu\text{m}$ . Somit ist für die eingestellte minimale Auflösung von 40  $\mu\text{m}$  Tropfenabstand ein ausreichender Überlapp der einzelnen Tropfen gewährleistet und druckmusterbedingte Artefakte können vernachlässigt werden.



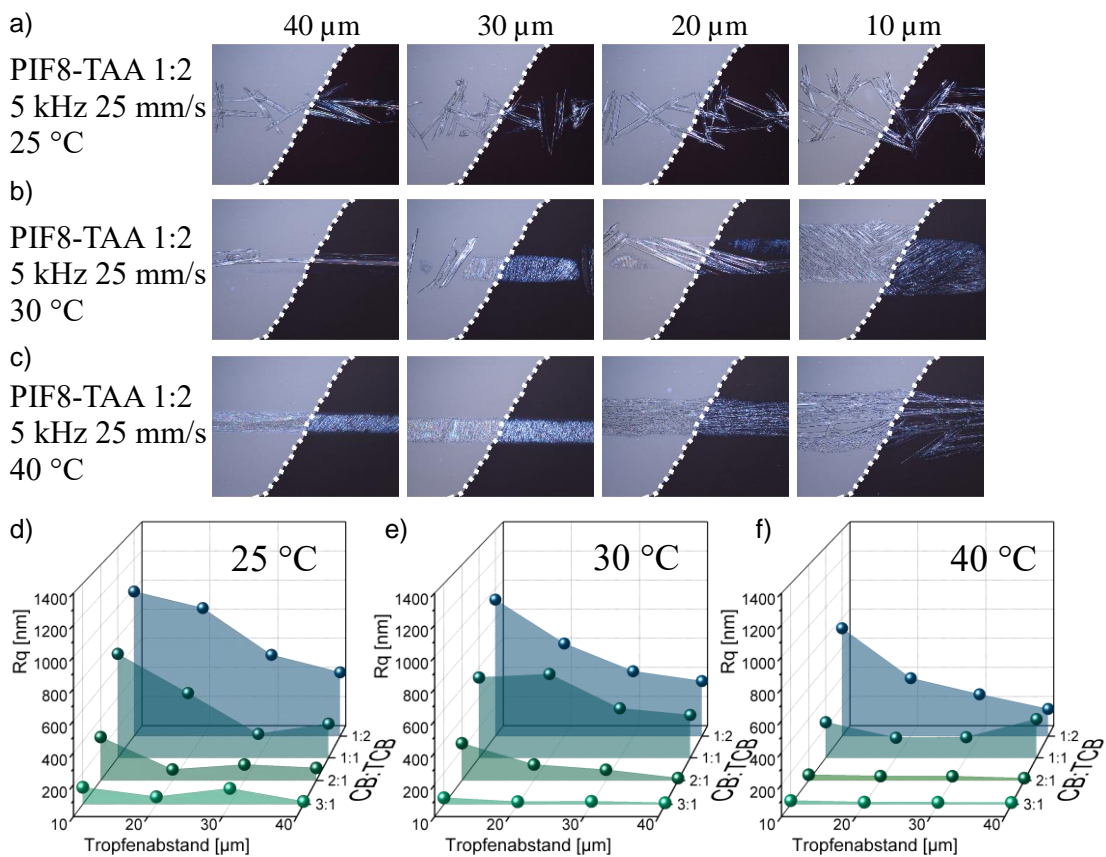
**Abbildung 7.9:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren von verschiedenen Auflösungen für P3HT CB:TCB 1:2 mit 5 kHz bzw. 25  $\text{mm s}^{-1}$  (a) 25 °C und (b) 30 °C Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei 25 °C für (c) 25 °C und (d) 30 °C.

Da mit größerem Tropfenabstand weniger Material bei gleicher Linienlänge appliziert wird, nimmt die Linienbreite des Nassfilmes ab, da die Tinte bestrebt ist, einen konstanten Kontaktwinkel anzunehmen. Dies hat zur Folge, dass das Verhältnis zwischen Linienrand und Linienmitte mit größerem Tropfenabstand steigt und somit auch die Trocknung des Nassfilmes beschleunigt wird, da die Verdampfungsraten am Rand höher sind als in der Linienmitte.

Bei den PIF8-TAA Experimenten kommt es neben dem Erscheinungsbild der Fasern, wie sie bei P3HT erhalten wurden (Abbildung 7.11(c)), auch zu einer weiteren Form. Die Schichten zeigen eine Vorzugsorientierung von Linienrand zu Linienrand senkrecht zur Druckkopfrichtung und erinnern an eine „Ziehharmonika“-Struktur, mit Fasern senkrecht zur Druckkopfrichtung und Lamellen, welche die Fasern miteinander verbinden. Diese Fasern zeigen ebenfalls Doppelbrechung. Die Experimentreihe CB:CTB 1:2 bei 25 °C und 5 kHz weist die geringste Faserorientierung auf, wie sie in Abbildung 7.11(a) dargestellt sind. Die Fasern liegen in zufälliger Orientierung vor und sind untereinander verbunden. Die Kristallisation von TCB scheint nicht durch Trocknungseffekte entlang der Druckrichtung oder von den Linienrändern beeinflusst zu werden. Im Falle der gleichen Druckparameter mit 1 kHz scheinen die Fasern in Abhängigkeit voneinander orientiert zu sein. Da sich die Druckgeschwindigkeit um das fünffache unterscheidet, hat die einsetzende Trocknung am Linienstart und die mögliche Kristallisation von TCB eine höhere Chance die Trocknungsfront entlangzuwandern. Im Falle der 5 kHz-Drucke wird die Linie schneller abgesetzt und eine Kristallisation setzt während der fortschreitenden Trocknung unabhängig von der Druckrichtung ein. Bei steigender Temperatur erhöht sich auch die Trocknungsgeschwindigkeit und eine TCB-Kristallisation wird am Linienstart wahrscheinlicher, welche sich dann entlang der Linie fortsetzen kann.

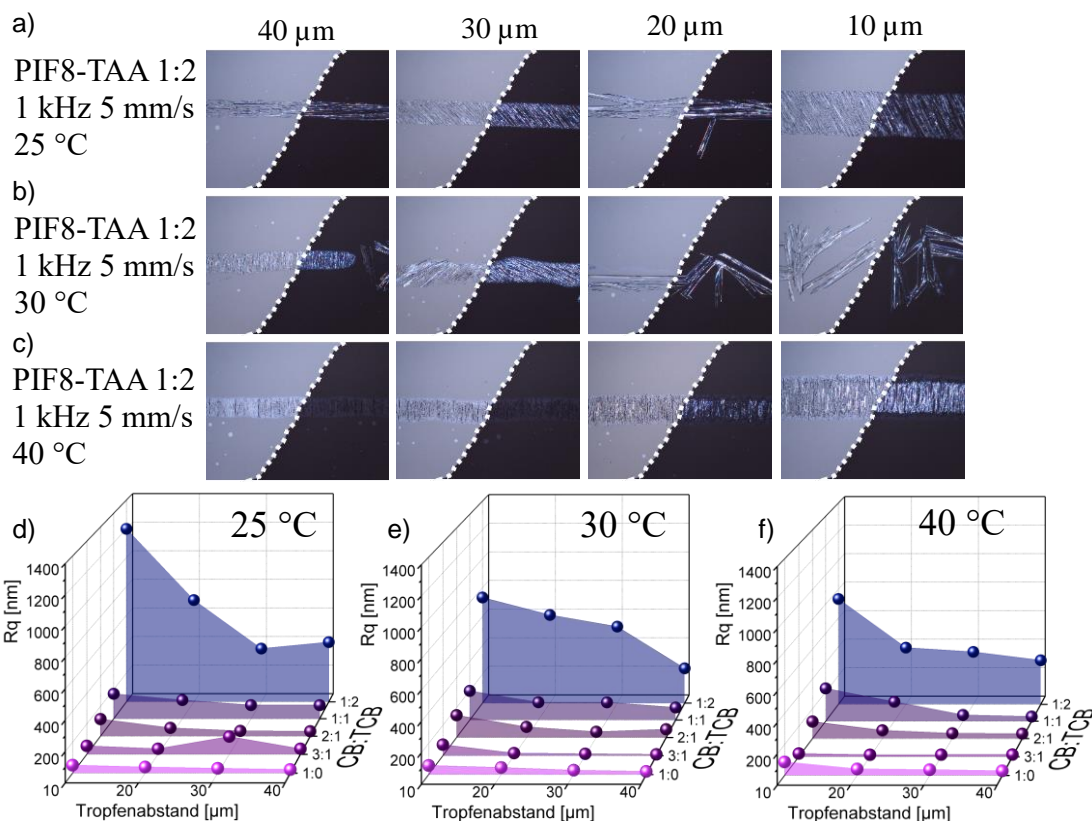


**Abbildung 7.10:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Auflösungen von P3HT CB:TCB 1:2 mit 1 kHz bzw. 5  $\text{mm s}^{-1}$  (a) 25 °C und (b) 30 °C Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei (c) 25 °C und (d) 30 °C Substrattemperatur.



**Abbildung 7.11:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Auflösungen von PIF8-TAA CB:TCB 1:2 mit 5 kHz bzw. 25 mms<sup>-1</sup> (a) 25 °C, (b) 30 °C und (c) 40 °C Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei (d) 25 °C, (e) 30 °C und (f) 40 °C Substrattemperatur.

Zusammenfassend zeigen die Materialien P3HT und PIF8-TAA deutliche Unterschiede in ihrem Erscheinungsbild und im Grad ihrer Orientierung. Während für P3HT grundsätzlich eine Orientierung in Druckkopfrichtung erkennbar ist, scheint für PIF8-TAA keine gezielte kontrollierte Ausrichtung der Fasern in Druckkopfrichtung einstellbar. Die Kristallisation von TCB in den P3HT-Tinten setzt mit höherer Wahrscheinlichkeit am Linienstart ein und pflanzt sich entlang der Druckkopfrichtung fort. Die Tinten mit PIF8-TAA zeigen nur geringen Einfluss auf die Prozessparameter. Den höchsten Grad an Orientierung und reproduzierbarer Ausrichtung der Fasern konnte für die Tinten mit CB:TCB 2:1 und 1:1 festgestellt werden. Eine weitere Übersicht über die gemessenen Rauheitswerte können im Anhang in den Abbildung 10.4 und Abbildung 10.5 eingesehen werden.



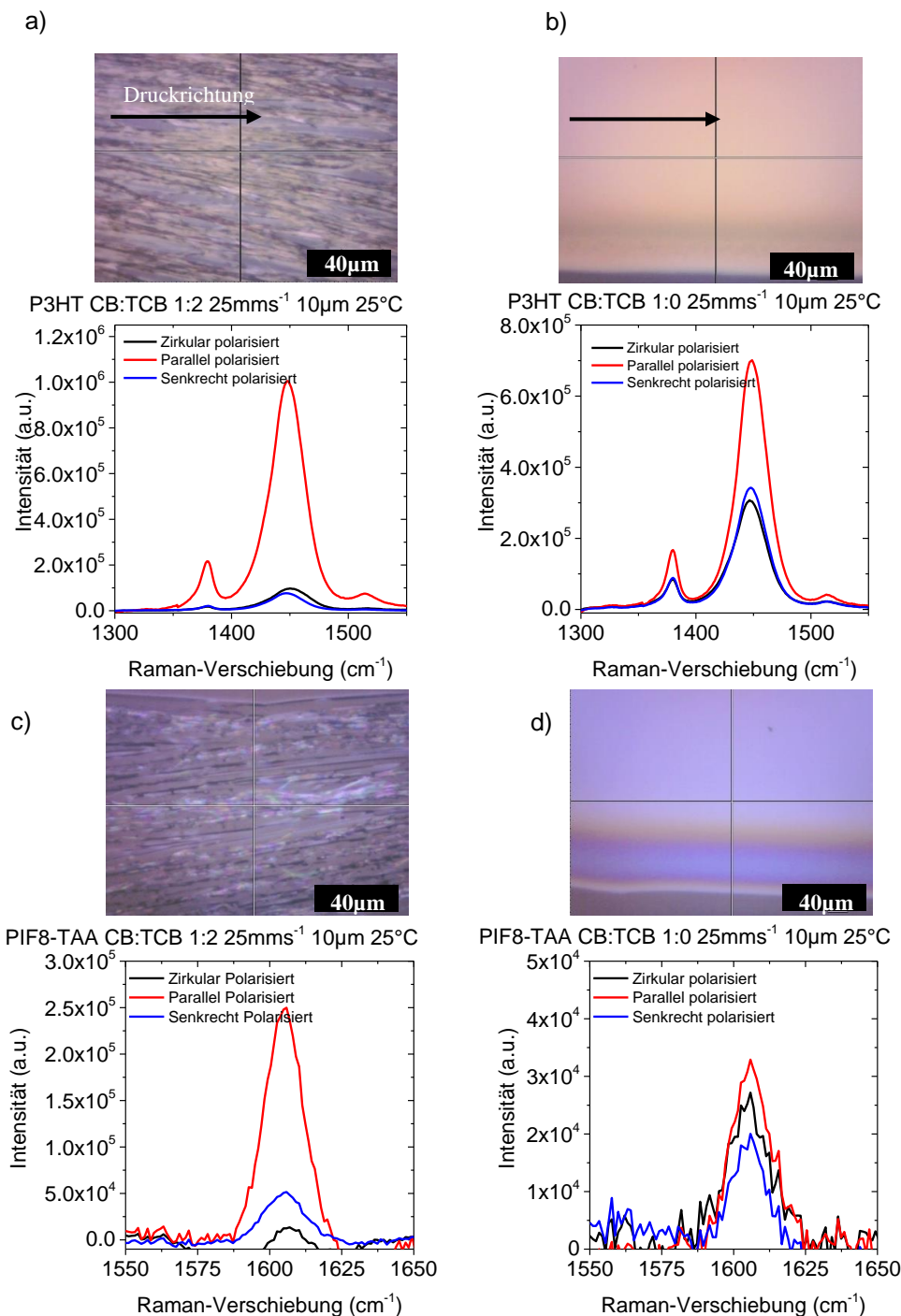
**Abbildung 7.12:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Auflösungen von PIF8-TAA CB:TCB 1:2 mit 1 kHz bzw. 5  $\text{mm s}^{-1}$  (a) 25 °C, (b) 30 °C und (c) 40 °C Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei (d) 25 °C, (e) 30 °C und (f) 40 °C Substrattemperatur.

## 7.2 Charakterisierung

### 7.2.1 Raman-Spektroskopie

Um die Qualität und Quantität der Morphologie gedruckter Schichten mit und ohne Kristallisationsmittel auf ihre anisotropen Eigenschaften zu untersuchen, wurde die polarisationsabhängige Mikroskop-Raman-Spektroskopie gewählt.<sup>214–217</sup> Dabei lässt sich in einzelnen Punkten zwischen orientierten und amorphen Bereichen innerhalb der gesamten Dünnschicht unterscheiden und darüber hinaus der Grad der lokalen Molekülorientierung bestimmen. Der Vergleich zwischen den einzelnen Punkten ergibt eine statistische Verteilung der Polymerorientierung über einen ausgewählten Bereich der gedruckten Schicht. In Abbildung 7.13 sind die Ramanspektren für die gedruckten Schichten von P3HT und PIF8-TAA für CB:TCB 1:0 und 1:2, mit 25  $\text{mm s}^{-1}$  und den Tropfenabstand von 10 μm bei 25 °C mit zirkular, parallel und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Anregungsquelle dargestellt (für weite Informationen siehe Abbildung 10.6/Abbildung 10.7). Die Proben wurden von unserem Kooperationspartner des Physikalisch-Chemischen

Instituts der Universität Heidelberg, Prof. Jana Zaumseil und Kevin Synnatschke, vermessen und ausgewertet.

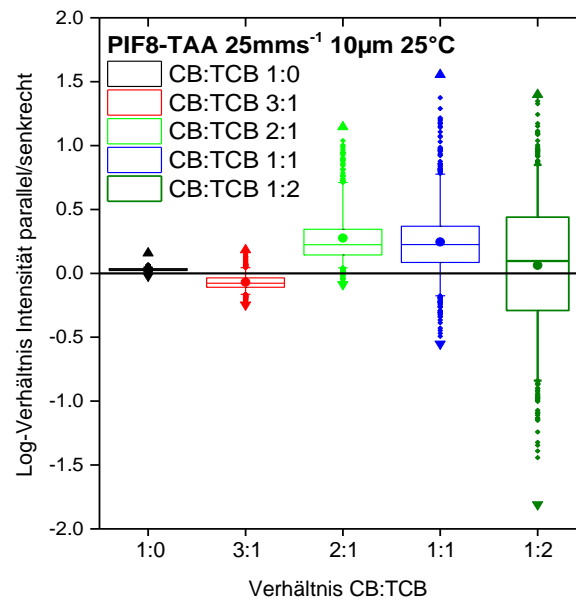


**Abbildung 7.13:** (oben) Mikroskopaufnahme der vermessenen Probe (unten) mit korrespondierendem Raman-Spektrum mit zirkularer, paralleler und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Anregungsquelle von P3HT und PIF8-TAA gedruckter Schichten mit einem Tropfenabstand von 10 µm, einer Substrattemperatur von 25 °C, einer Druckgeschwindigkeit von 25 mms<sup>-1</sup> und einer Konzentration von CB:TCB (a,c) 1:2, (b,d) 1:0 als Referenz.

Für die Proben von P3HT und PIF8-TAA aus CB:TCB 1:2 sind Fasern mit Durchmessern im Mikrometerbereich zu erkennen, während die Referenzen 1:0 ohne TCB glatte, geschlossene Filme ergeben. Die Referenz-Spektren zeigen geringe Abweichungen in den Signalintensitäten für die drei verschiedenen Anregungspolarisationen, welche durch den technischen Messaufbau verursacht werden können, da die Proben keine Vorzugsrichtung aufweisen und als vollständig isotrop anzunehmen sind. Die nachfolgenden Spektren werden auf eine schleuderbeschichtete Referenzmessung normiert. Im Falle der P3HT-Fasern mit paralleler Anregung, sind die Intensitäten aller Signale deutlich höher als im senkrechten Fall. Wenn das Polymermaterial mit seiner Polymerkette entlang der Faser orientiert ist, kommt es bei einfallender Anregung mit einer Polarisation parallel zur Faser, zu einer statistisch höheren Wahrscheinlichkeit, mit C-C und C=C-Bindungen zu interagieren. Darüber hinaus ist die Polarisierbarkeit der Molekülschwingungen an die Orientierung der Anregungsquelle gekoppelt, wodurch es zu einer anisotropen Intensitätsverteilung im Raman-Spektrum kommt. Die Signalintensitätszunahme für P3HT und PIF8-TAA in dem Fall, dass Faser und Anregungsquelle die gleiche Orientierung aufweisen, bestätigt die Ausrichtung der Polymerkette entlang der Faser. Besonders deutlich wird dies bei dem Signalmaximum für P3HT bei  $1448\text{ cm}^{-1}$  und für PIF8-TAA bei  $1605\text{ cm}^{-1}$ , welche beide den Streckbewegungen der C=C-Bindungen des  $\pi$ -Elektronensystem zugeordnet werden können. Zur weiteren Betrachtung der geruckten Schichten wurde jeweils die Fläche der maximalen Peaks für P3HT und PIF8-TAA mit einem Gauß-Fit des basislinien-korrigierten Spektrums bestimmt. Darüber hinaus wurden die Spektren jeweils auf eine schleuderbeschichtete amorphe Probe normiert.

In Abbildung 7.15(c, oben) ist eine Mikroskopaufnahme einer gedruckten PIF8-TAA Schicht mit Fasern abgebildet. Der eingezeichnete Bereich entspricht den Koordinaten der durchgeführten Dreifachmessungen (zirkular, parallel, senkrecht zur Druckrichtung). Darunter, in Abbildung 7.15(c), sind die normierten und gefitteten logarithmischen Signalintensitätsverhältnisse für eine parallele und senkrechte Anregung in einer Heatmap an einzelnen Messpunkten dargestellt. Durch die logarithmische Betrachtung, entsprechen die positiven und negativen Werte mit äquidistantem Abstand zur X-Achse dem gleichen Grad an Anisotropie für entgegengesetzte Orientierungen, und erlauben so, eine einfachere Auswertung der Faserorientierung zueinander (Abbildung 7.15(a)). Die ausgewerteten gedruckten Linien für CB:TCB 1:0, 3:1, 2:1, 1:1 und 1:2 mit den Druckgeschwindigkeiten  $25\text{ mms}^{-1}$  sind in Abbildung 7.15 und für  $5\text{ mms}^{-1}$  in Abbildung 7.17 zusammengefasst. Die Abbildungen enthalten Boxplots, welche 25 % bis 75 % der gemessenen Werte einschließen. Der Strich entspricht dem Mittelwert, der Punkt dem Median, die Fehlerbalken dem Bereich von 5 % bis 95 % und die Dreiecke entsprechen dem Minimal- und Maximalwert. Einem Wert von „0“ entspricht ein Messpunkt, der sich isotrop verhält, ein Wert  $> 0$  bedeutet eine bevorzugte Polymerkettenorientierung in Druckrichtung und ein Wert  $< 0$  eine Orientierung senkrecht dazu.

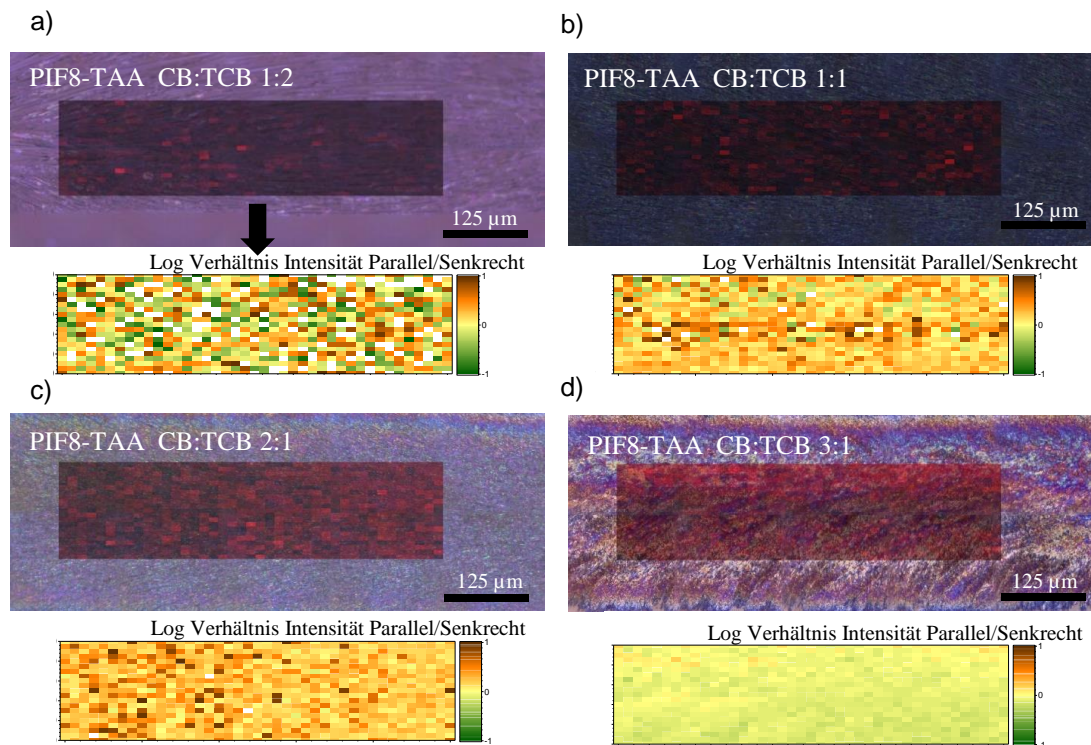




**Abbildung 7.14:** Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.

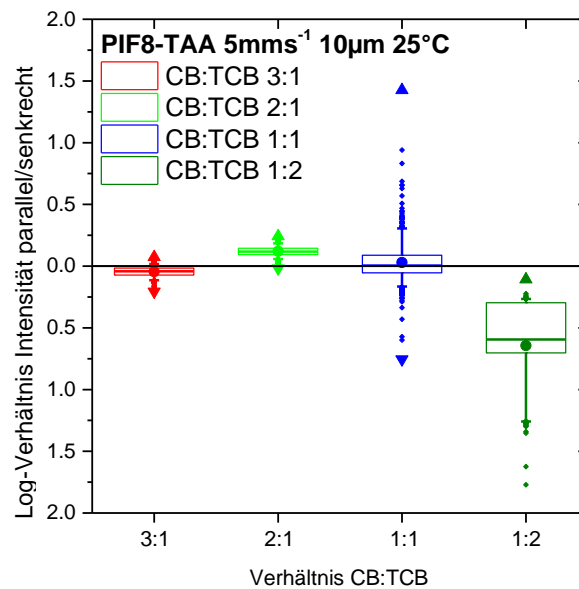
Die Faserorientierungen der Mikroskopaufnahmen der gedruckten PIF8-TAA Proben mit unterschiedlichen TCB-Konzentrationen und einer Druckgeschwindigkeit von 25 mms<sup>-1</sup>, spiegeln sich auch in den gemessenen Raman-Signalen wider. Bei maximaler TCB-Konzentration entstanden Fasern mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern, während bei geringerer Konzentration die Fasern einen deutlich kleineren Durchmesser aufweisen. Die Proben CB:TCB 2:1 und 1:1 zeigen den höchsten Mittelwert und Median über die gemessenen Bereiche und stellen damit eine statistische Anisotropie in der Schicht dar. Innerhalb der Konzentrationsreihe streut CB:TCB 1:2 am Stärksten, sowohl mit positiven, als auch negativen Werten. Dies legt nahe, dass in den vermessenen Fasern von CB:TCB 1:2 auch Polymerketten senkrecht zur Druckrichtung und Anregungspolarisation orientiert sein müssen.

Für die gleiche Versuchsreihe mit einer Druckgeschwindigkeit von 5 mms<sup>-1</sup>, konnten vergleichbare Beobachtungen gemacht werden. Ein wichtiger Unterschied liegt in den erhaltenen Fasern von CB:TCB 1:2. Diese „Ziehharmonika“-Fasern verlaufen vollständig senkrecht zur Druckrichtung und besitzen negative Werte. Die korrespondierenden Mikroskopaufnahmen zeigen ein sehr homogenes Erscheinungsbild, ebenso ist auch die Streuung der Intensitätsverhältnisse der Raman-Messungen vergleichbar gering zu den Experimenten mit 25 mms<sup>-1</sup> als Prozessparameter.



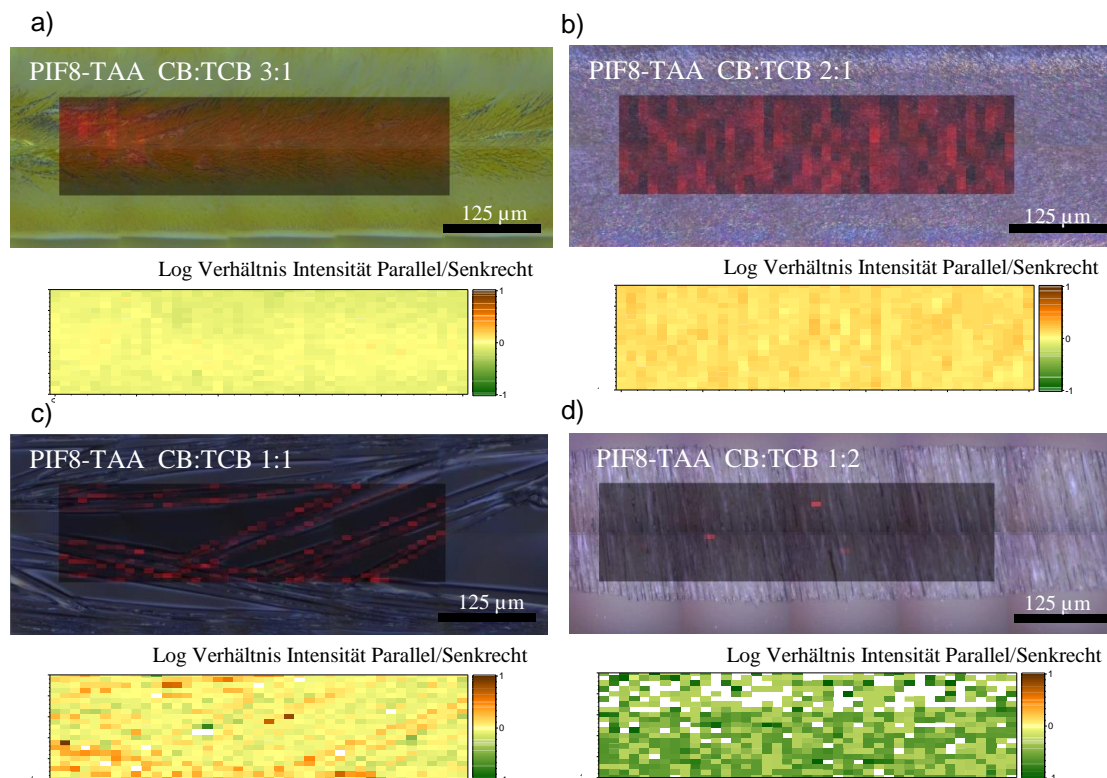
**Abbildung 7.15:** Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für PIF8-TAA CB:TCB (a) 1:2, (b) 1:1, (c) 2:1 und (d) 3:1 für 10 µm Tropfenabstand bei 25 °C Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 25 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup> und der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren.

Die gleichen Versuchsreihen für P3HT sind in Abbildung 7.19, Abbildung 7.21 und Abbildung 7.22 zusammengefasst und dargestellt. Grundsätzlich lässt sich das Druckbild der P3HT-Schichten in zwei Faserkategorien einteilen. Mikroskalige Fasern, vergleichbar mit den Fasern aus dem flächigen Druck, und nanoskalige Fasern, wie sie auch in der Literatur beschrieben werden. Die mikroskaligen Fasern zeigen das größte Verhältnis in den gemessenen Raman-Intensitäten für eine parallele und senkrechte Anregungspolarisation, was mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 und den entsprechenden IR- und GIWAXS-Messungen übereinstimmt. P3HT ist dabei mit seinem Polymerrückgrat entlang der Faser ausgerichtet. Im Vergleich der nanoskaligen Fasern bei steigender TCB-Konzentration, wird die höchste Anisotropie für die maximale TCB-Konzentration erhalten, wie in Abbildung 7.19 für die Druckgeschwindigkeit 25 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup> zusammengefasst.



**Abbildung 7.16:** Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.

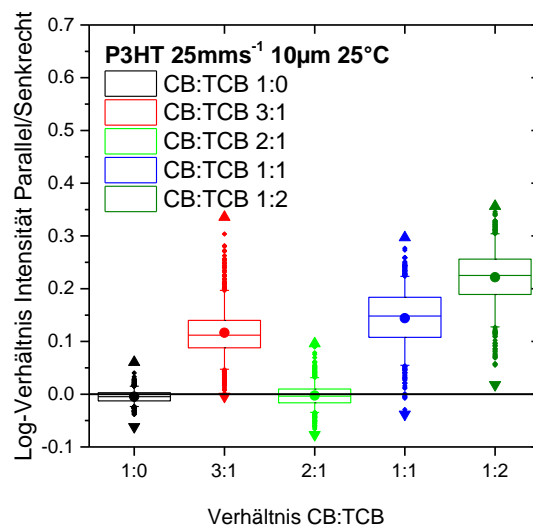
Die gemessenen und ausgewerteten Raman-Daten zeigen, dass sich die drei unterschiedlichen Erscheinungsbilder der erhaltenen Fasern aus PIF8-TAA in ihrer Anisotropie und dem Grad der Orientierung unterscheiden. Die mikroskaligen Fasern zeigen eine starke Streuung der Verhältnisse von paralleler und senkrechter Anregung, zeitgleich sind die Werte sehr hoch. Dies deutet auf eine Schichtmorphologie mit vielen mikroskopischen anisotropen Bereichen hin, welche jedoch keine gemeinsame makroskopische Orientierung aufweisen. Folglich nähert sich der Mittelwert der 0. Die „Ziehharmonika“-Fasern sind senkrecht zur Druckrichtung orientiert und die makroskopische Ausrichtung erscheint sehr homogen, was sich auch in der statistischen Auswertung der Raman-Spektren widerspiegelt. Die Homogenität führt eine geringe Verteilung der negativen Werte herbei. Die feinen nanoskaligen Fasern, die für CB:TCB 2:1 erhalten wurden, zeigen ebenfalls eine geringe Streuung. Während die Raman-Spektren für die 5 mms<sup>-1</sup> gedruckten Schichten die geringste Streuung in ihrer Anisotropie aufweisen und somit den höchsten Grad an Faserorientierung zeigen, besitzen die Schichten mit der Druckgeschwindigkeit von 25 mms<sup>-1</sup> einen höheren Mittelwert. Dies deutet darauf hin, dass hier ein höherer Grad an Anisotropie in den Fasern vorliegt.



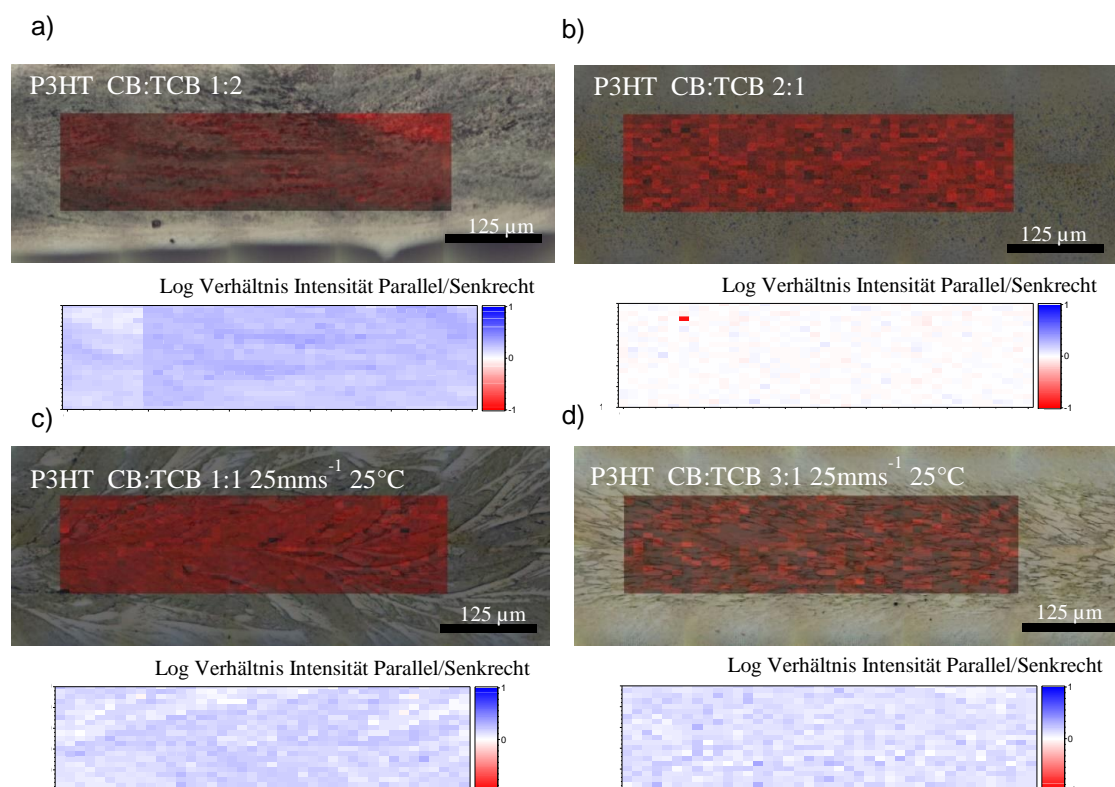
**Abbildung 7.17:** Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für PIF8-TAA CB:TCB (a) 3:1, (b) 1:1, (c) 2:1 und (d) 1:2 für 10  $\mu\text{m}$  Tropfenabstand bei 25  $^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 5  $\text{mms}^{-1}$  und der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren.

Die Werte der Verhältnisse zeigen eine ähnliche Streuung für die gemessenen Proben, wobei die Probe CB:TCB 2:1 den gleichen Mittelwert besitzt, wie die gedruckte Referenz ohne Kristallisationsmittel. Die entsprechende Mikroskopaufnahme lässt auch keine Faserbildung erkennen, es kommt zu einer polykristallinen Schicht wie sie für P3HT auch durch andere Herstellungsverfahren und Prozessierungen bekannt ist. Generell fallen der Median- und der Mittelwert für die gemessenen Proben übereinander, was als ein Indikator für eine makroskopische Verteilung des orientierten Bereiches in Druckrichtung spricht.

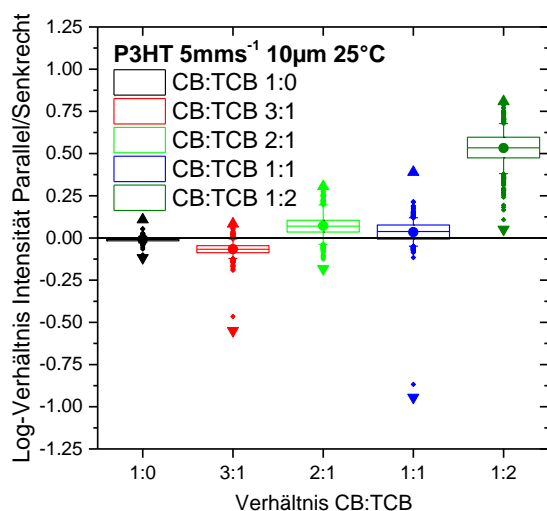
Die P3HT Proben, die mit einer Druckgeschwindigkeit von 5  $\text{mms}^{-1}$  appliziert wurden, sind in Abbildung 7.21 dargestellt. Die entstandenen makroskopischen Fasern bei CB:TCB 1:2 in (b) zeigen für P3HT die höchsten gemessenen Werte. Diese Werte unterliegen einer gewissen Schwankung, welche mit der Faserorientierung in der Mikroskopaufnahme und der entsprechenden Heatmap korreliert. Darüber hinaus zeigen die vermessenen Proben mit geringerer TCB-Konzentration nur ein geringes Intensitätsverhältnis, welches auf einen geringen Grad an Anisotropie in den Fasern zurück zu führen ist, obwohl eine ausgeprägte Doppelbrechung mit gekreuzten Polarisatoren in den Mikroskopaufnahmen zu erkennen ist. Die Heatmap der Probe mit CB:TCB 3:1 zeigt negative Messwerte, was eine Orientierung der Polymerketten senkrecht zur Druckrichtung bedeuten würde.



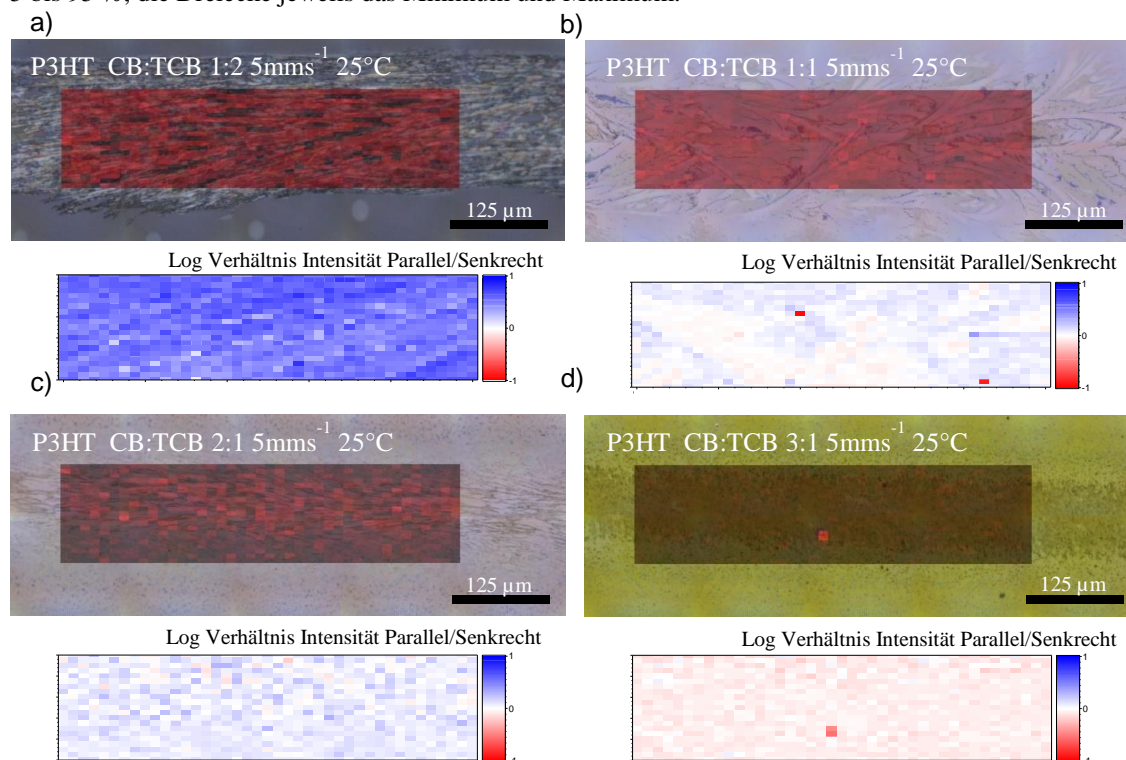
**Abbildung 7.18:** Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses von Signalintensitäten mit paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.



**Abbildung 7.19:** (a) Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für P3HT CB:TCB (a) 1:2, (b) 2:1, (c) 1:1 und (d) 3:1 für 10 µm Tropfenabstand bei 25 °C Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 25 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup> und der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren.

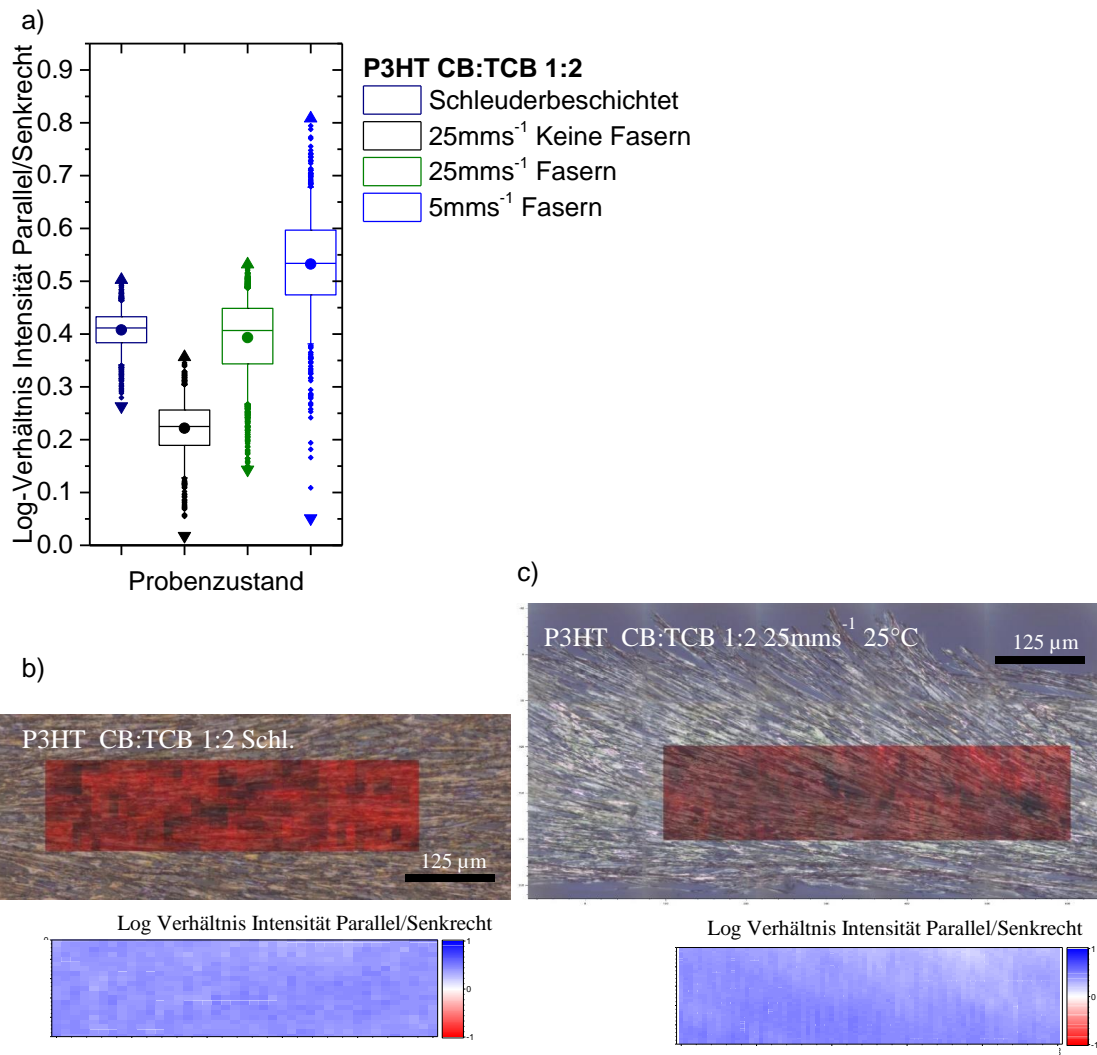


**Abbildung 7.20:** (a) Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.



**Abbildung 7.21:** Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für P3HT CB:TCB (a) 1:2, (b) 2:1, (c) 1:1 und (d) 3:1 für 10  $\mu\text{m}$  Tropfenabstand bei 25  $^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 5  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  mit der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren.

Vergleicht man die mikroskaligen Fasern der verschiedenen hergestellten Schichten einschließlich einer schleuderbeschichteten Referenz, erhält man die höchsten Werte der Anisotropie für die gedruckten Schichten CB:TCB 1:2 mit der Druckgeschwindigkeit von  $5 \text{ mms}^{-1}$ . Sowohl der Maximalwert, als auch der Mittelwert dieser Probe, zeigt die höchsten Werte. Ebenfalls zeigt diese Probe die größte Streuung, obwohl die Mikroskopaufnahmen eine homogene Faserausrichtung in Druckrichtung aufweisen. Der Vergleich des Messbereiches in der Mikroskopaufnahme mit der Heatmap zeigt, dass die Faserzwischenräume ohne P3HT in der Heatmap als Messpunkte mit geringen Werten dargestellt werden und es daher zu einer Verzerrung der statistischen Verteilung kommt.

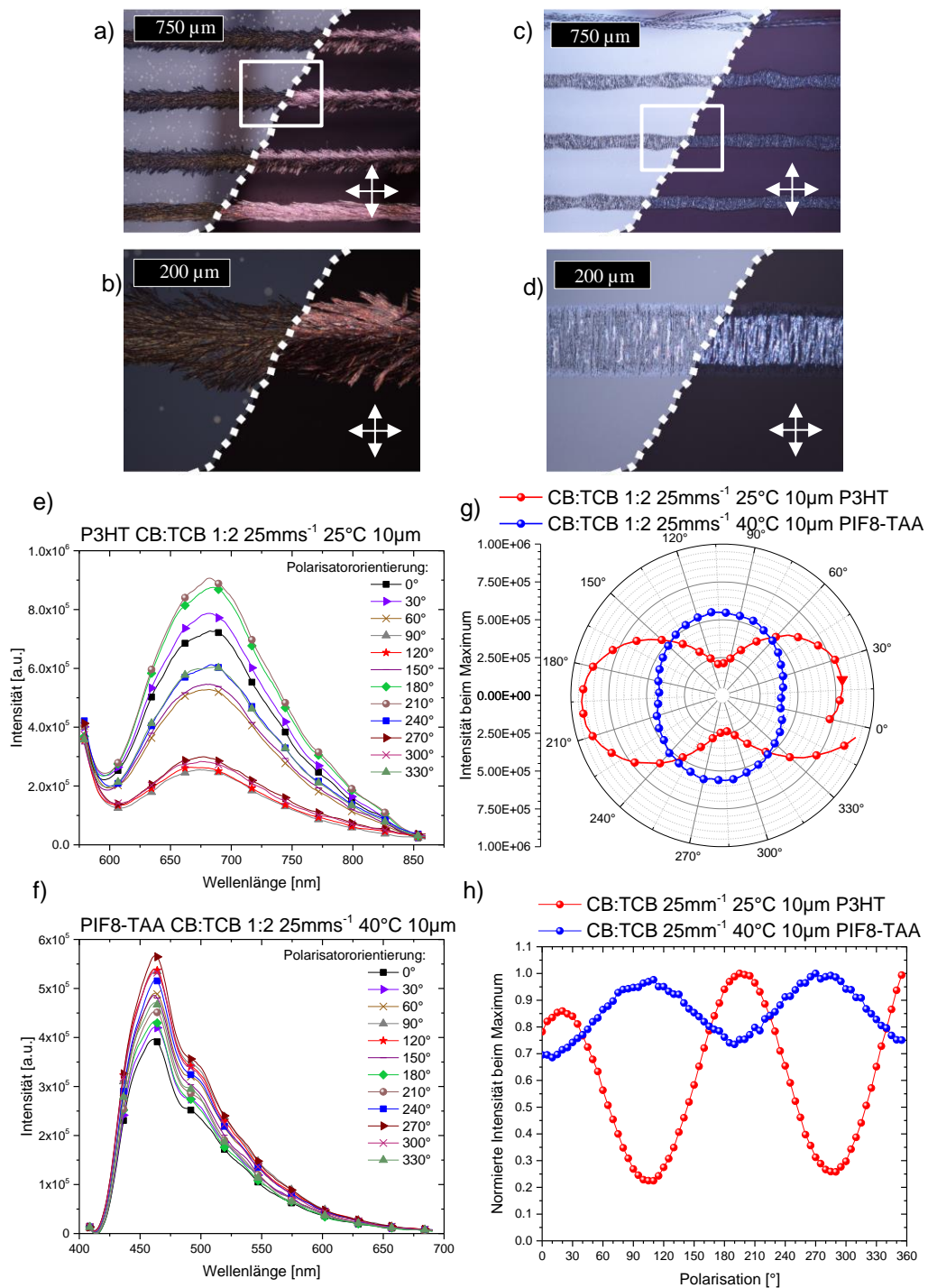


**Abbildung 7.22:** (a) Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum. Mikroskopaufnahmen des gekennzeichneten Messbereiches mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung für P3HT CB:TCB 1:2 mit mikroskaligen Fasern (b) Schleuderbeschichtung (c) mit einer Druckgeschwindigkeit von  $25 \text{ mms}^{-1}$  für  $10 \mu\text{m}$  Tropfenabstand bei  $25^\circ\text{C}$  Substrattemperatur mit der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren.

## 7.2.2 Photolumineszenz-Spektroskopie

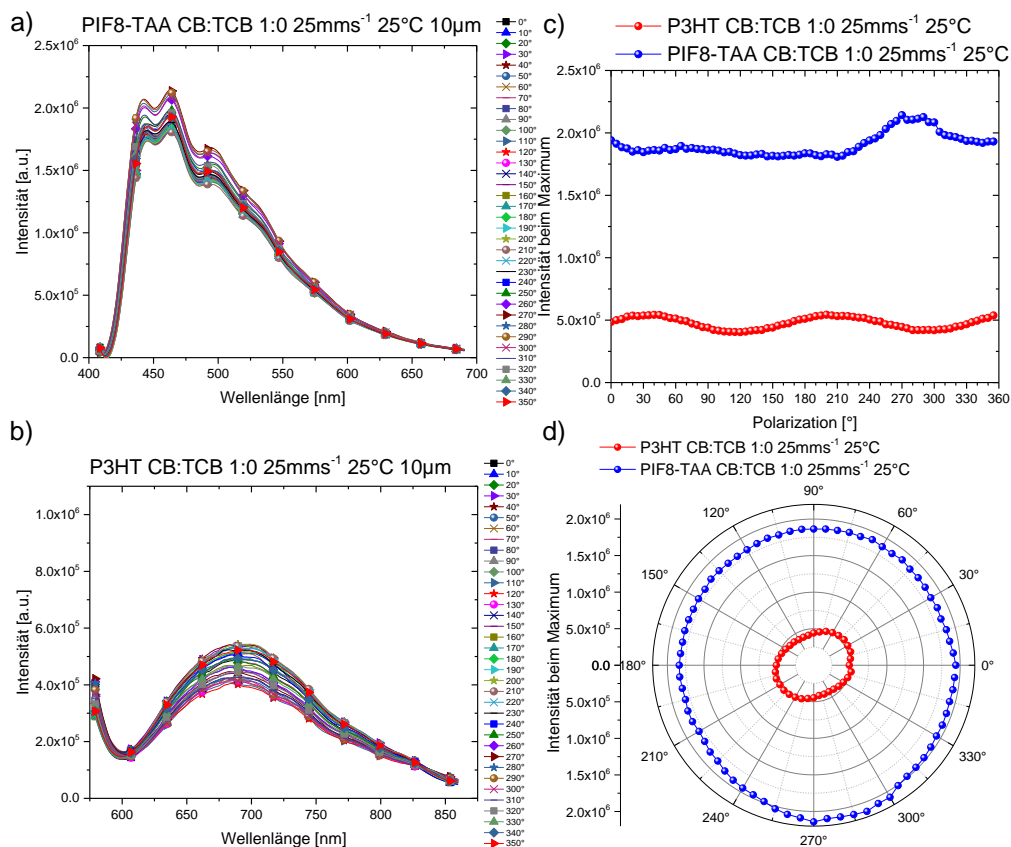
Um die optischen Eigenschaften der gedruckten Schichten von P3HT und PIF8-TAA mit dem Verhältnis CB:TCB 1:2 bei einer Auflösung von 10  $\mu\text{m}$  und 25 °C Substrattemperatur zu untersuchen, wurden polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren im Hochvakuum vermessen. Photolumineszenzaufnahmen wurden mit Philipp Brenner vom Lichttechnischen Institut, des Karlsruher Institut für Technologie, durchgeführt. Dabei zeigen die mikroskaligen Fasern von P3HT entlang der Druckkopfrichtung, die „Ziehharmonika“-Fasern von PIF8-TAA senkrecht dazu. Die Orientierung der Druckrichtung war parallel zur Polarisation des Lasers. Die untersuchten Schichten sind in Abbildung 7.23(a-d) dargestellt. Die korrespondierenden gemessenen Einzelspektren zeigen in Abbildung 7.23(e,f) eine entsprechende polarisationsabhängige Lichtemission entlang ihrer Faserorientierung. Die Ergebnisse der schleuderbeschichteten Proben mit CB:TCB 1:2 sind in Abbildung 10.8 für P3HT und PIF8-TAA dargestellt. Die polarisationsabhängigen Absorptionsmessungen der flächig gedruckten P3HT-Fasern in Abbildung 6.5 in Kapitel 6.2.2.1 besitzen ein hohes dichroisches Verhältnis, welches sich ebenfalls in den Photolumineszenzmessungen widerspiegelt. Entlang der Faser wird die maximale, senkrecht zur Faser die minimale Emission der Faserschicht gemessen. Diese Beobachtung gilt sowohl für P3HT, als auch für PIF8-TAA. Die gedruckten Referenzschichten ohne TCB und ohne Fasern sind in Abbildung 7.24 dargestellt. Die Schwankungen in den Spektren können auf polarisationsabhängige optische Effekte des Messaufbaus und der Intensitätsschwankung des Lasers zurückgeführt werden. Beide Proben sind als vollständig isotrop anzusehen.





**Abbildung 7.23:** (a,b) Mikroskopaufnahmen einer gedruckten P3HT Linie mit 10 μm Tropfenabstand, CB:TCB 1:2, einer Druckgeschwindigkeit von 25 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup> und 25 °C Substrattemperatur mit und ohne gekreuzten Polarisatoren. (c,d) Mikroskopaufnahmen einer gedruckten PIF8-TAA Linie mit 10 μm Tropfenabstand, CB:TCB 1:2, einer Druckgeschwindigkeit von 25 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup> und 40 °C Substrattemperatur mit und ohne gekreuzten Polarisatoren. Gemessene polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren für (e) P3HT mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm und (f) PIF8-TAA mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm. (g,h) Auftragung der Orientierung des Polarisators gegen das lokale Maxima der Photolumineszenzspektren für P3HT bei 680 nm und bei PIF8-TAA bei 526 nm.

Der Vergleich der zwei Spektren von P3HT und PIF8-TAA zeigt für beide Fasern eine faserorientierungsabhängige Photolumineszenz. Die maximale und minimale Intensität ist um  $90^\circ$  verschoben und deckt sich mit den Ergebnissen der Raman-Messungen. Jedoch liegen das Intensitätsverhältnis des Maximums und Minimums von P3HT bei 4.44 und das von PIF8-TAA bei 1.4. Dies deutet darauf hin, dass die Fasern von P3HT einen höheren Grad an Anisotropie aufweisen als von PIF8-TAA. Besonders deutlich wird das beim Direktvergleich im Polardiagramm in Abbildung 7.23(g). P3HT bildet eine auf der Seite liegende Acht, während für PIF8-TAA eine verzerrte Ellipse erhalten wird. Ein möglicher Grund könnte ein unterschiedlicher Grad an Kristallinität in den Schichten und Fasern sein, welcher bei P3HT stärker ausgeprägt ist als bei PIF8-TAA. Eine weitere Ursache für die unterschiedliche Photolumineszenz könnte auch in der chemischen Natur der Polymere liegen. P3HT ist ein lineares Polymer, das planare Wechselwirkungen eingeht, kristalline Bereiche bildet und somit verläuft die Polarisierbarkeit entlang des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems linear. Dahingegen ist PIF8-TAA ein Co-Polymer, das in der Literatur als vollständig amorphes Material beschrieben wird, da die Triarylamin-Monomereinheit (TAA) eine planare Wechselwirkung, auf Grund ihrer tetraederischen Konfiguration und den zusätzlichen Drehfreiheitsgraden, erschwert. Die Polarisierbarkeit entlang dieses  $\pi$ -Elektronensystems verläuft nicht linear, sondern dessen Ausrichtung ändert sich nach jeder TAA-Einheit und zeigt dadurch bei der makroskopischen Betrachtung der Polymerfaser in der Photolumineszenzmessung nur geringe polarisationsabhängige Emissionen.



**Abbildung 7.24:** Gemessene polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren für (a) PIF8-TAA mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm und (b) P3HT mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm gedruckt mit 25 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup>, bei 25 °C Substrattemperatur ohne TCB. (g,h) Auftragung der Orientierung des Polarisators gegen die lokalen Maxima der Photolumineszenzspektren für P3HT bei 680 nm und bei PIF8-TAA bei 526 nm.

## 7.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das druckprozessabhängige Erscheinungsbild von PIF8-TAA und P3HT Tinten mit Kristallisationsvermittler vorgestellt und untersucht. Es konnten für P3HT zwei unterschiedliche Formen von Faserbildung identifiziert und mit Raman-Spektroskopie sowie Photolumineszenzmessungen charakterisiert werden. Beide Fasertypen zeigen eine Orientierung in Druckkopfrichtung mit anisotropen optoelektronischen Eigenschaften, deren Erscheinungsbilder auf unterschiedliche TCB-Kristallisationsverläufe bei den gewählten Prozessparametern schließen lassen. Für Prozessparameter, die eine schnelle Kristallisation von TCB fördern, wie 25 °C Substrattemperatur, CB:TCB 1:2 und eine langsame Druckgeschwindigkeit von 5 mm<sup>s</sup><sup>-1</sup>, erscheinen die Fasern mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern und sind vergleichbar mit den Fasern der flächig abgeschiedenen Fasern, mit dem Unterschied dass keine „Shish-Kebab“-Fasern gebildet werden. Weicht man von diesen Prozessparametern ab, so erhält man eine nahezu geschlossene Schicht mit nanoskaligen Fasern, welche in Druckkopfrichtung orientiert sind und den literaturbekannten Fasern entsprechen. Die gemessenen Raman-Spektren der verschiedenen Prozessparameter zeigen, dass mit steigender TCB-Konzentration die Anisotropie innerhalb der Faser steigt und die Homogenität der Faserausrichtungen die makroskopisch messbare Anisotropie bestimmt. Für den amorphen Halbleiter PIF8-TAA konnten ebenfalls drei verschiedene Arten von Fasern erhalten werden. Alle drei Fasertypen zeigen Doppelbrechungen bei Polarisationsmikroskopieaufnahmen und unterscheiden sich in ihrem Erscheinungsbild und ihrem Grad der Faserorientierung in Bezug auf die Druckkopfrichtung. Typ I der Fasern besitzt nanoskopische Fasern mit einem hohen Grad an Faserorientierung in Druckkopfrichtung und wird für die TCB-Konzentration CB:TCB 2:1 erhalten. Faser-Typ II besitzt Fasern und Faserbündel mit Durchmessern von bis zu 80 µm und einer Höhe von bis zu 4 µm, was den applizierten Nassfilmdicken entspricht. Die Fasern sind an ihrer Oberseite nicht immer geschlossen, sind aber, wie die großen P3HT-Fasern, innen hohl, röhrenartig und miteinander verbunden. Der Grad der Anisotropie innerhalb einer Faser ist sehr hoch, jedoch ist die Faserorientierung innerhalb einer Linie in verschiedene Bereiche unterteilbar: von mehreren unterschiedlichen Bereichen mit jeweils einheitlichen Ausrichtungen, bis hin zu keiner Ausrichtung. Der Faser-Typ III erinnert an ein „Ziehharmonika“-Muster mit parallelen Fasern senkrecht zur Druckrichtung. Die Fasern zeigen bei CB:TCB 1:2 den höchsten Grad an Anisotropie und ebenfalls eine hohe Homogenität im Grad der Faserorientierung, was auch durch die Raman-Messungen demonstriert werden konnte.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung gerichteter organischer Halbleiterpolymer-schichten mittels Tintenstrahldruckverfahren für opto-elektronische Systeme mit anisotropen Eigenschaften. Hierfür wurden die grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Polymertintensystemen untersucht und der Einfluss der Tintenzusammensetzung und der Prozessparameter auf die Schichttopologie charakterisiert. Daraus resultierend wurde ein Herstellungsverfahren auf Basis einer kristallisationsmittel-beinhaltenden Lösungsmittelformulierung entwickelt. Die daraus applizierten Halbleiterschichten zeigen optisch und elektrisch anisotrope hohle Fasern mit druckstrategieabhängiger Orientierung. Die morphologie- und strukturauflösenden Charakterisierungen ergaben eine kristalline und anisotrope Molekülanordnung mit der Langachse entlang der Fasern und einer radialsymmetrischen Verteilung der Kurzachse um den hohlen Kern. Des Weiteren wurde der Einfluss der Halbleiterpolymere, der Fluidzusammensetzung und der Prozessparameter auf den Grad der Faserbildung und deren Orientierung sowie der Anisotropie innerhalb einer Faser untersucht.

In Kapitel 5 wurde der Einfluss von Tintenkomponenten auf den Tintenstrahldruck vorgestellt. Die Charakterisierung der Löslichkeit von organischen Halbleitern, die tintenspezifische Viskositätsmessung von Halbleiterlösungen bei verschiedenen Scherraten und die Abhängigkeit der quantifizierten Oberflächenspannung der verschiedenen Modelltinten zeigten, dass organische Halbleiterpolymere und deren Verwendung im Bereich gedruckter Elektronik spezifische und maßgeschneiderte Lösungen für den Herstellungsprozess und für anschließende Anwendungen benötigen. Anhand einer Modelltinte, bestehend aus PMMA und chlorierten Aromaten, konnte an einzeln abgesetzten Tropfen bei variierenden Prozessbedingungen ein verdampfungsratenabhängiger Materialfluss für den Trocknungsverlauf festgestellt werden. Dies steht im Gegensatz zum allgemeinen Verständnis oberflächenspannungsabhängiger Trocknungsphänomene und zeigt, wie herausfordernd diese hochdynamischen Druckprozesse in der realen Anwendung sind. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde ein Tintensystem entwickelt, welches Tintenkomponenten mit einem Phasenübergang bei Raumtemperatur von fest zu flüssig beinhaltet. Dadurch findet beim Druck einer Tinte oberhalb ihrer Schmelztemperatur, auf ein Substrat mit einer niedrigeren Temperatur, ein Phasenübergang statt, welcher die Tinte auf dem Substrat immobilisiert und die oben beschriebenen Trocknungseffekte umgeht. Die verwendeten Moleküle 1,4-Dichlorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol sind bei Raumtemperatur Feststoffe mit hoher Kristallinität und im flüssigen Aggregatzustand in der Lage, organische Halbleiter zu lösen. Letzteres ist das limitierende Kriterium bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittelmoleküls. Als Trägerlösungsmittel für die Kristallisationsmittel wurde Chlorbenzol verwendet. Die kristallinen Feststoffe dienen als Substrate für ein epitaktisches Aufwachsen der organischen Halbleiter. Die gedruckten Schichten aus 1,3,5-TCB und den Halbleiterpolymeren PTAA, PIF8-TAA, SuperBlue und PTB7 zeigten kristalline hohle Fasern mit einer druckrichtungsabhängigen Faserorientierung und optischen anisotropen Eigenschaften. Das Erscheinungsbild der geformten Dünnschichten unterschied sich grundlegend von den Schichten ohne ein Kristallisationsmittel. Hierbei handelte es sich um die erstmalige Verwendung eines Kristallisationsmittels in einem Tintenstrahldruckprozess für organische Halbleiter.

In Kapitel 6 wurde das kontaktlose Tintenstrahldruckverfahren genutzt, um anisotrope gerichtete P3HT Fasern mit dem Kristallisationsmittel 1,3,5-TCB herzustellen. Durch die Variation der 1,3,5-TCB-Konzentration in Chlorbenzol bei konstanter P3HT-Konzentration wurden Schichten mit unterschiedlichem Grad an Faserbildung und Faserorientierung gedruckt. Die Trocknungsfront wurde durch die Anzahl der Düsen und der Druckmustersauflösung kontrolliert, sodass sich die Kristallisation von 1,3,5-TCB entlang der Druckrichtung ausrichtete und P3HT epitaktisch darauf aufwuchs. Bei steigender 1,3,5-TCB Konzentration wurde ein höherer Grad an Faserbildung und Orientierung erlangt. Durch diesen Prozess konnten mehrere

Zentimeter große Flächen und beliebige Muster mit einer flächendeckenden und einheitlichen Faserausrichtung unabhängig von der Art der Substratoberfläche gedruckt werden um somit Siliziumwafer, Glas oder Kunststofffolien wie PET oder PEN erfolgreich ohne weitere Prozessanpassungen zu beschichten. Bei UV-Vis-Absorptionsmessungen der Faserschichten zeigten die Halbleiterfasern anisotrope optische Eigenschaften, deren Absorptionsmaximum parallel und das -minium senkrecht zur Faserorientierung gemessen wurden. Darüber hinaus zeigten die Fasern in Mikroskopuntersuchungen mit gekreuzten Polarisatoren Doppelbrechungseffekte, welche auf kristalline Bereiche hinweisen. Die REM-Aufnahmen der Faserquerschnitte, mit einer entsprechenden Probenpräparation mittels FIB, weisen darauf hin, dass die Fasern im Inneren hohl waren. Es ist zu vermuten, dass der Hohlraum zuvor durch die 1,3,5-TCB-Kristalle befüllt war, welche durch eine Vakuumsublimation schonend entfernt wurden. Die FTIR-Spektroskopie und die GIWAXS-Untersuchungen bestätigten beide unabhängig voneinander eine Polymerkettenanordnung mit der Langachse des P3HT-Polymerrückgrats entlang der Faser und einer radialsymmetrischen Anordnung der Kurzachse um den hohlen Kern. Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Halbleiterfasern wurden verschiedene organische Feldeffekttransistorbauteile hergestellt und auf ihre Anisotropie und Ladungsträgermobilität untersucht. Die Fasern demonstrierten hierbei eine vierfach erhöhte Ladungsträgermobilität im Vergleich zu Referenzschichten, die durch Schleuderbeschichtung oder Tintenstrahl-druck ohne Kristallisationsmittel hergestellt wurden. Darüber hinaus konnte anisotroper Ladungstransport parallel und senkrecht zur Faserorientierung, um einen Faktor fünf festgestellt werden.

In Kapitel 7 wurde der zu untersuchende Prozessparameterraum für den Tintenstrahl-druck um Geschwindigkeit, Auflösung und Substrattemperatur erweitert, unter der Verwendung der Polymerhalbleiter P3HT und PIF8-TAA. Dabei wurde die Faserbildung für einzeln abgesetzte Linien in Druckkopfrichtung untersucht. Im direkten Vergleich zeigten P3HT und PIF8-TAA bei konstanten Prozessparametern deutliche Unterschiede in Bezug auf die Faserbildung und Faserform. P3HT besaß grundsätzlich eine Faserausrichtung in Druckkopfrichtung mit zwei unterschiedlichen Fasertypen. In beiden Schichten waren P3HT-Fasern vorhanden, jedoch besitzt Fasertyp I einen Durchmesser mit wenigen Nanometern und Fasertyp II, entsprechend den Fasern aus dem vorherigen Kapitel, einen Durchmesser mit mehreren Mikrometern. Die nahezu geschlossenen Schichten der Nanofasern zeigen ebenfalls Doppelbrechung. Einzeln abgesetzte Linien zeigen ein polarisationsabhängiges Raman-Signal und darüber hinaus auch eine polarisierte Photolumineszenz. Das von Natur aus amorphe PIF8-TAA demonstrierte hingegen nur geringe bis gar keine Faserausrichtung in Bezug auf die Druckrichtung. Hier konnten drei unterschiedliche Fasertypen identifiziert werden. Alle drei zeigen Doppelbrechung und anisotropes Absorptionsverhalten entlang der Faser. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Erscheinungsbild und an ihrem Grad der Faserausrichtung in Bezug zur Druckkopfrichtung. Typ I besitzt nanoskopische Fasern mit einem hohen Grad an Faserausrichtung in Druckkopfrichtung und ist vergleichbar mit seinem P3HT-Analogon. Typ II besteht aus Fasern und Faserbündel mit bis zu 80  $\mu\text{m}$  im Durchmesser und einer Höhe von bis zu 4  $\mu\text{m}$  mit zum Teil geöffneten Oberseiten. Sie sind innen hohl, röhrenartig und durchgängig miteinander verbunden. Der Grad an Anisotropie innerhalb einer Faser ist sehr hoch, wie polarisationsabhängige Raman-Messungen gezeigt haben. Typ III erinnert an ein Ziehharmonika-Muster, mit dem höchsten Grad an ausgerichteten Fasern senkrecht zur Druckkopfrichtung und der höchsten Anisotropie in den Raman-Messungen.

Der in dieser Arbeit entwickelte neuartige Ansatz zur Tintenherstellung, basierend auf einem Funktionsmaterial und einem aromatischen Kristallisationsmittel, eröffnete dem digitalen und kontaktfreien Tintenstrahl-druckprozess neue Möglichkeiten und Anwendungen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass organische Halbleiterpolymere in kristallinen anisotropen Faserschichten hergestellt werden konnten. In zukünftigen Untersuchungen könnten andere halbleitende Polymere oder kleine Moleküle für spezifische Anwendungen hin optimiert werden, wie beispielweise polarisationsabhängige optische Sensoren, elektronische Bauteile wie OFETs mit integrierter Schaltung oder als Gassensoren, um sich das vergrößerte Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der hohlen Röhrenstruktur zu Nutzen zu machen. Darüber hinaus ist die Auswahl an Molekülen zur Verwendung als Kristallisationsmittel, auf Grund der chemischen Synthese

im Baukastenformat, immens. Ebenso wurde innerhalb dieser Arbeit nur ein geringer Bereich der möglichen Prozessparameter abgedeckt. So könnte das im Tintenstrahldruck weitverbreitete Hot-Melt-Verfahren ein Trägerlösungsmittel vollständig überflüssig machen und Tinten basierend auf reinem Kristallisationsmittel und Halbleitermaterial verwendet werden. Damit wäre man in der Lage organische Einkristalle gezielt auf Substratoberflächen zu erzeugen, deren spezifische Eigenschaften durch eine Morphologiekontrolle hervorgerufen werden können. Somit würde man der gedruckten Elektronik einen weiteren Schritt Richtung Anwendungen für massentaugliche Herstellungsverfahren ermöglichen. In dieser Arbeit konnte hierfür ein erster Grundstein gelegt werden, denn sie zeigt die flexiblen Einsatzmöglichkeiten der Tintenstrahldrucktechnologie, auch in Hinblick auf zukünftige wissenschaftliche Untersuchungen und industrielle Anwendungen.

## 9 Literaturverzeichnis

- (1) Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (3), 1013–1015. <https://doi.org/10.1021/ja00471a081>.
- (2) Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Copyright(c) The Nobel Foundation 2001. We Thank the Nobel Foundation, Stockholm, for Permission to Print This Lecture. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* (14), 2591–2611. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO).
- (3) VanSlyke, S. A.; Tang, C. W.; Roberts, L. C. Electroluminescent Device with Organic Luminescent Medium. *United States Pat.* **1988**, No. 4,720,432.
- (4) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
- (5) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**, *347* (6293), 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>.
- (6) Zoltan, S.; Koebnitz, W. E. PULSED DROPLETEJECTING SYSTEM. *United States Pat.* **1972**, No. 3,828,357.
- (7) Rune, E. MEASURING INSTRUMENT OF THE RECORDING TYPE. *United States Pat. Off.* **1951**, No. 2,566,443.
- (8) Yang, H.; Shin, T. J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-Hexyl Thiophene) in Thin-Film Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (4), 671–676. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400297>.
- (9) Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (7), 1193–1196. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400521>.
- (10) Zhokhavets, U.; Erb, T.; Gobsch, G.; Al-Ibrahim, M.; Ambacher, O. Relation between Absorption and Crystallinity of Poly(3-Hexylthiophene)/ Fullerene Films for Plastic Solar Cells. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418* (4–6), 347–350. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.020>.
- (11) Lord Rayleigh. Further Observations upon Liquid Jets , in Continuation of Those Recorded in the Royal Society ' s ' Proceedings ' for March and May , 1879 Author ( s ): Lord Rayleigh Reviewed Work ( s ): Source : Proceedings of the Royal Society of London , Vol . 34 ( 1. **1882**, *34*, 130–145.
- (12) Strutt, J. .; Rayleigh, Lord. Strutt, J. W., Lord Rayleigh. 1979. On the Capillary Phenomena of Jets. Proceedings of the Royal Society of London Vol.29 , Pp. 71- 97. *Proc. R. socieity london* **1979**, *29*, 71–97.
- (13) Rayleigh, Lord. On the Instability of Jets. *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *10*, 4–12.
- (14) Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Siringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K. A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-Perihexabenzocoronene. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (6), 684–688. <https://doi.org/10.1002/adma.200401171>.

- (15) Subramanian, V.; Chang, P. C.; Lee, J. B.; Molesa, S. E.; Volkman, S. K. Printed Organic Transistors for Ultra-Low-Cost RFID Applications. *IEEE Trans. Components Packag. Technol.* **2005**, *28* (4), 742–747. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2005.859672>.
- (16) Wu, L.; Dong, Z.; Li, F.; Zhou, H.; Song, Y. Emerging Progress of Inkjet Technology in Printing Optical Materials. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4* (12), 1915–1932. <https://doi.org/10.1002/adom.201600466>.
- (17) De Gans, B. J.; Schubert, U. S. Inkjet Printing of Polymer Micro-Arrays and Libraries: Instrumentation, Requirements, and Perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24* (11), 659–666. <https://doi.org/10.1002/marc.200350010>.
- (18) Sirringhaus, H.; Shimoda, T. Inkjet Printing of Functional Materials. *Advances* **2003**, *28* (November), 802–806. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.228>.
- (19) Tseng, H. Y.; Subramanian, V. All Inkjet-Printed, Fully Self-Aligned Transistors for Low-Cost Circuit Applications. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2011**, *12* (2), 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.11.013>.
- (20) Singh, M.; Haverinen, H. M.; Dhagat, P.; Jabbour, G. E. Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (6), 673–685. <https://doi.org/10.1002/adma.200901141>.
- (21) Stüwe, D.; Mager, D.; Biro, D.; Korvink, J. G. Inkjet Technology for Crystalline Silicon Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (4), 599–626. <https://doi.org/10.1002/adma.201403631>.
- (22) Grell, B. M.; Bradley, D. D. C. Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials (Review). *Pdf.* **1999**, *0* (11), 895–905.
- (23) Jurow, M. J.; Mayr, C.; Schmidt, T. D.; Lampe, T.; Djurovich, P. I.; Brütting, W.; Thompson, M. E. Understanding and Predicting the Orientation of Heteroleptic Phosphors in Organic Light-Emitting Materials. *Nat. Mater.* **2015**, *15* (1), 85–91. <https://doi.org/10.1038/nmat4428>.
- (24) Flämmich, M.; Frischeisen, J.; Setz, D. S.; Michaelis, D.; Krummacher, B. C.; Schmidt, T. D.; Brütting, W.; Danz, N. Oriented Phosphorescent Emitters Boost OLED Efficiency. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2011**, *12* (10), 1663–1668. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.06.011>.
- (25) Chang, J. F.; Clark, J.; Zhao, N.; Sirringhaus, H.; Breiby, D. W.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Giles, M.; Heeney, M.; McCulloch, I. Molecular-Weight Dependence of Interchain Polaron Delocalization and Exciton Bandwidth in High-Mobility Conjugated Polymers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (11), 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.115318>.
- (26) Lim, J. A.; Liu, F.; Ferdous, S.; Muthukumar, M.; Briseno, A. L. Polymer Semiconductor Crystals. *Mater. Today* **2010**, *13* (5), 14–24. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70080-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70080-8).
- (27) Biniek, L.; Leclerc, N.; Heiser, T.; Bechara, R.; Brinkmann, M. Large Scale Alignment and Charge Transport Anisotropy of PBTTT Films Oriented by High Temperature Rubbing. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4014–4023. <https://doi.org/10.1021/ma400516d>.
- (28) Kim, J. Y.; Yang, D. S.; Shin, J.; Bilby, D.; Chung, K.; Um, H. A.; Chun, J.; Pyo, S.; Cho, M. J.; Kim, J.; et al. High-Performing Thin-Film Transistors in Large Spherulites of Conjugated Polymer Formed by Epitaxial Growth on Removable Organic Crystalline Templates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (24), 13431–13439. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02265>.
- (29) Hartmann, L.; Tremel, K.; Uttiya, S.; Crossland, E.; Ludwigs, S.; Kayunkid, N.; Vergnat, C.; Brinkmann, M. 2D versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (21), 4047–4057. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101139>.



- (30) Spano, F. C. Modeling Disorder in Polymer Aggregates: The Optical Spectroscopy of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (23), 234701. <https://doi.org/10.1063/1.1914768>.
- (31) Salammal, S. T.; Mikayelyan, E.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Koenen, N.; Scherf, U.; Kayunkid, N.; Brinkmann, M. Impact of Thermal Annealing on the Semicrystalline Nanomorphology of Spin-Coated Thin Films of Regioregular Poly(3-Alkylthiophene)s as Observed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Grazing Incidence X-Ray Diffraction. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5575–5585. <https://doi.org/10.1021/ma300906v>.
- (32) Clark, J.; Chang, J. F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton Bandwidth and Film Microstructure in Polythiophene Films Using Linear Absorption Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (16), 2007–2010. <https://doi.org/10.1063/1.3110904>.
- (33) Brinkmann, M.; Charoenthai, N.; Traiphol, R.; Piyakulawat, P.; Wlosnewski, J.; Asawapirom, U. Structure and Morphology in Highly Oriented Films of Poly(9,9bis(n-Octyl) Fluorene-2,7-Diyl) and Poly(9,9-Bis(2-Ethylhexyl)Fluorene-2,7-Diyl) Grown on Friction Transferred Poly(Tetrafluoroethylene). *Macromolecules* **2009**, *42* (21), 8298–8306. <https://doi.org/10.1021/ma901623s>.
- (34) Gurau, M. C.; Delongchamp, D. M.; Vogel, B. M.; K, E.; Fischer, D. a; Sambasivan, S.; Richter, L. J.; Lin, E. K. Measuring Molecular Order in Poly ( 3-Alkylthiophene ) Thin Films with Polarizing Spectroscopies Measuring Molecular Order in Poly ( 3-Alkylthiophene ) Thin Films with Polarizing Spectroscopies. *Thin Film.* **2007**, *401* (14), 834–842. <https://doi.org/10.1021/la0618972>.
- (35) Diao, Y.; Shaw, L.; Mannsfeld, S. C. B. Morphology Control Strategies for Solution- Processed Organic Semiconductor Thin Fi Lms. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2145–2159. <https://doi.org/10.1039/c4ee00688g>.
- (36) Liu, S.; Wang, W. M.; Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Bao, Z. Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (12), 1217–1232. <https://doi.org/10.1002/adma.200802202>.
- (37) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. X-Ray Structural Studies of Poly(3-Alkylthiophenes): An Example of an Inverse Comb. *Macromolecules* **1992**, *25* (17), 4364–4372. <https://doi.org/10.1021/ma00043a019>.
- (38) Pron, A.; Rannou, P. Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (1), 135–190. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00043-0).
- (39) Thurn-Albrecht, T.; Thomann, R.; Heinzl, T.; Hugger, S. Semicrystalline Morphology in Thin Films of Poly(3-Hexylthiophene). *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282* (8), 932–938. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1100-9>.
- (40) Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. Whiskers of Poly(3-alkylthiophene)S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31* (6), 735–742. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310614>.
- (41) Chang, J. F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-Hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4772–4776. <https://doi.org/10.1021/cm049617w>.
- (42) Krebs, F. C. Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (4), 394–412. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>.

- (43) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (31), 3597–3602. <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>.
- (44) Aziz, F.; Ismail, A. F. Spray Coating Methods for Polymer Solar Cells Fabrication: A Review. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *39*, 416–425. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.019>.
- (45) Khim, D.; Han, H.; Baeg, K. J.; Kim, J.; Kwak, S. W.; Kim, D. Y.; Noh, Y. Y. Simple Bar-Coating Process for Large-Area, High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Ambipolar Complementary Integrated Circuits. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (31), 4302–4308. <https://doi.org/10.1002/adma.201205330>.
- (46) Jang, J.; Nam, S.; Im, K.; Hur, J.; Cha, S. N.; Kim, J.; Son, H. Bin; Suh, H.; Loth, M. A.; Anthony, J. E.; et al. Highly Crystalline Soluble Acene Crystal Arrays for Organic Transistors: Mechanism of Crystal Growth during Dip-Coating. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (5), 1005–1014. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102284>.
- (47) Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z. Ultra-High Mobility Transparent Organic Thin Film Transistors Grown by an off-Centre Spin-Coating Method. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms4005>.
- (48) Becerril, H. A.; Roberts, M. E.; Liu, Z.; Locklin, J.; Bao, Z. High-Performance Organic Thin-Film Transistors through Solution-Sheared Deposition of Small-Molecule Organic Semiconductors. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (13), 2588–2594. <https://doi.org/10.1002/adma.200703120>.
- (49) Biniek, L.; Pouget, S.; Djurado, D.; Gonthier, E.; Tremel, K.; Kayunkid, N.; Zaborova, E.; Crespo-Monteiro, N.; Boyron, O.; Leclerc, N.; et al. High-Temperature Rubbing: A Versatile Method to Align  $\pi$ -Conjugated Polymers without Alignment Substrate. *Macromolecules* **2014**, *47* (12), 3871–3879. <https://doi.org/10.1021/ma500762x>.
- (50) Vohra, V.; Arrighetti, G.; Barba, L.; Higashimine, K.; Porzio, W.; Murata, H. Enhanced Vertical Concentration Gradient in Rubbed P3HT:PCBM Graded Bilayer Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (13), 1820–1823. <https://doi.org/10.1021/jz300710a>.
- (51) Hamaguchi, M.; Yoshino, K. Polarized Electroluminescence from Rubbing-aligned Poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylenevinylene) Films. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (23), 3381–3383. <https://doi.org/10.1063/1.114900>.
- (52) Hiszpanski, A. M.; Baur, R. M.; Kim, B.; Tremblay, N. J.; Nuckolls, C.; Woll, A. R.; Loo, Y. L. Tuning Polymorphism and Orientation in Organic Semiconductor Thin Films via Post-Deposition Processing. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15749–15756. <https://doi.org/10.1021/ja5091035>.
- (53) Brinkmann, M.; Wittmann, J. C. Orientation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (7), 860–863. <https://doi.org/10.1002/adma.200501838>.
- (54) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization of Polymers on Organic and Polymeric Substrates. *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15* (6), 909–948. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(90\)90025-V](https://doi.org/10.1016/0079-6700(90)90025-V).
- (55) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization of Aliphatic Polyesters on Trioxane and Various Aromatic Hydrocarbons. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* **1981**, *19* (12), 1853–1864. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191205>.

- (56) Müller, C.; Aghamohammadi, M.; Himmelberger, S.; Sonar, P.; Garriga, M.; Salleo, A.; Campoy-Quiles, M. One-Step Macroscopic Alignment of Conjugated Polymer Systems by Epitaxial Crystallization during Spin-Coating. *Adv. Mater.* **2013**, *23* (19), 2368–2377. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202983>.
- (57) Dörfling, B.; Vohra, V.; Dao, T. T.; Garriga, M.; Murata, H.; Campoy-Quiles, M. Uniaxial Macroscopic Alignment of Conjugated Polymer Systems by Directional Crystallization during Blade Coating. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3303–3310. <https://doi.org/10.1039/C3TC32056A>.
- (58) Dörfling, B.; Sánchez-Díaz, A.; Arteaga, O.; Veciana, A.; Alonso, M. I.; Campoy-Quiles, M. Controlled Pinning of Conjugated Polymer Spherulites and Its Application in Detectors. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5* (19), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adom.201700276>.
- (59) Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Designing  $\pi$ -Conjugated Polymers for Organic Electronics. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1832–1908. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005>.
- (60) Vezie, M. S.; Few, S.; Meager, I.; Pieridou, G.; Dörfling, B.; Ashraf, R. S.; Goñi, A. R.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Hayes, S. C.; et al. Exploring the Origin of High Optical Absorption in Conjugated Polymers. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (7), 746–753. <https://doi.org/10.1038/nmat4645>.
- (61) Nielsen, C. B.; Turbiez, M.; McCulloch, I. Recent Advances in the Development of Semiconducting DPP-Containing Polymers for Transistor Applications. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (13), 1859–1880. <https://doi.org/10.1002/adma.201201795>.
- (62) Sekitani, T.; Nakajima, H.; Maeda, H.; Fukushima, T.; Aida, T.; Hata, K.; Someya, T. Stretchable Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode Display Using Printable Elastic Conductors. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (6), 494–499. <https://doi.org/10.1038/nmat2459>.
- (63) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies. *Polym. Int.* **2006**, *55* (6), 572–582. <https://doi.org/10.1002/pi.1974>.
- (64) Troshin, P. A.; Hoppe, H.; Renz, J.; Egginger, M.; Mayorova, J. Y.; Goryachev, A. E.; Peregudov, A. S.; Lyubovskaya, R. N.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S.; et al. Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (5), 779–788. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801189>.
- (65) Meng, L.; Zhang, Y.; Wan, X.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ke, X.; Xiao, Z.; Ding, L.; Xia, R.; et al. Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency. *Science (80-. )*. **2018**, *361* (6407), 1094–1098. <https://doi.org/10.1126/science.aat2612>.
- (66) Tsujimura, T. *OLED Displays*; Sons, J. W. &, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2012**. <https://doi.org/10.1002/9781118173053>.
- (67) Krebs, F. C. All Solution Roll-to-Roll Processed Polymer Solar Cells Free from Indium-Tin-Oxide and Vacuum Coating Steps. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2009**, *10* (5), 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.03.009>.
- (68) Hernandez-Sosa, G.; Bornemann, N.; Ringle, I.; Agari, M.; Dörsam, E.; Mechau, N.; Lemmer, U. Rheological and Drying Considerations for Uniformly Gravure-Printed Layers: Towards Large-Area Flexible Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (25), 3164–3171. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202862>.
- (69) Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Angmo, D.; Krebs, F. C. Comparison of Fast Roll-to-Roll Flexographic, Inkjet, Flatbed, and Rotary Screen Printing of Metal Back Electrodes for Polymer Solar Cells. *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15* (10), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/adem.201300011>.

- (70) Krebs, F.; Gevorgyan, S.; Alstrup, J. A Roll-to-Roll Process to Flexible Polymer Solar Cells: Model Studies, Manufacture and Operational Stability Studies. *J. Mater. Chem.* **2009**, 5442–5451. <https://doi.org/10.1039/b823001c>.
- (71) Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C. Roll-to-Roll Fabrication of Polymer Solar Cells. *Mater. Today* **2012**, 15 (1–2), 36–49. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70019-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70019-6).
- (72) Brütting, W. *Physics of Organic Semiconductors*; Brütting, W., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2005**. <https://doi.org/10.1002/3527606637>.
- (73) Latscha, H. P.; Kazmaier, U.; Klein, H. A. *Organische Chemie*; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2008**; Vol. 12. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77107-4>.
- (74) Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik Und Quantenchemie*; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2003**. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08826-5>.
- (75) Knapfer, M. Exciton Binding Energies in Organic Semiconductors. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2003**, 77 (5), 623–626. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2182-9>.
- (76) Lax, M. The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20 (11), 1752–1760. <https://doi.org/10.1063/1.1700283>.
- (77) Anna Köhler, H. B. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*; Wiley-VCH, Weinheim, **2015**. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>.
- (78) Jabłoński, A. Über Den Mechanismus Der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik.* **1935**, pp 38–46. <https://doi.org/10.1007/BF01330795>.
- (79) Wang, S.; Kappl, M.; Liebewirth, I.; Müller, M.; Kirchhoff, K.; Pisula, W.; Müllen, K. *Organic and Printed Electronics*; Nisato, G., Lupo, D., Ganz, S., Eds.; Jenny Stanford Publishing, **2016**; Vol. 24. <https://doi.org/10.1201/b20043>.
- (80) Tessler, N.; Preezant, Y.; Rappaport, N.; Roichman, Y. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (27), 2741–2761. <https://doi.org/10.1002/adma.200803541>.
- (81) Wu, K.; Li, H.; Li, L.; Zhang, S.; Chen, X.; Xu, Z.; Zhang, X.; Hu, W.; Chi, L.; Gao, X.; et al. Controlled Growth of Ultrathin Film of Organic Semiconductors by Balancing the Competitive Processes in Dip-Coating for Organic Transistors. *Langmuir* **2016**, 32 (25), 6246–6254. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01083>.
- (82) Kumar, B.; Kaushik, B. K.; Negi, Y. S. Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review. *Polym. Rev.* **2014**, 54 (1), 33–111. <https://doi.org/10.1080/15583724.2013.848455>.
- (83) Sirringhaus, H. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (9), 1319–1335. <https://doi.org/10.1002/adma.201304346>.
- (84) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of N-Channel Organic Semiconductors. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (23), 4436–4451. <https://doi.org/10.1021/cm049391x>.
- (85) Lee, J.; Panzer, M. J.; He, Y.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (15), 4532–4533. <https://doi.org/10.1021/ja070875e>.
- (86) Fujimoto, T.; Awaga, K. Electric-Double-Layer Field-Effect Transistors with Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (23), 8983. <https://doi.org/10.1039/c3cp50755f>.

- (87) Kim, S. H.; Hong, K.; Xie, W.; Lee, K. H.; Zhang, S.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. Electrolyte-Gated Transistors for Organic and Printed Electronics. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (13), 1822–1846. <https://doi.org/10.1002/adma.201202790>.
- (88) Du, H.; Lin, X.; Xu, Z.; Chu, D. Electric Double-Layer Transistors: A Review of Recent Progress. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (17), 5641–5673. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9121-y>.
- (89) Reese, C.; Roberts, M.; Ling, M. M.; Bao, Z. Organic Thin Film Transistors. *Mater. Today* **2004**, *7* (9), 20–27. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00398-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00398-0).
- (90) Muccini, M. A Bright Future for Organic Field-Effect Transistors. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (8), 605–613. <https://doi.org/10.1038/nmat1699>.
- (91) Diao, Y.; Tee, B. C.-K.; Giri, G.; Xu, J.; Kim, D. H.; Becerril, H. a; Stoltenberg, R. M.; Lee, T. H.; Xue, G.; Mannsfeld, S. C. B.; et al. Solution Coating of Large-Area Organic Semiconductor Thin Films with Aligned Single-Crystalline Domains. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (7), 665–671. <https://doi.org/10.1038/nmat3650>.
- (92) Chen, X. L.; Lovinger, A. J.; Bao, Z.; Sapjeta, J. Morphological and Transistor Studies of Organic Molecular Semiconductors with Anisotropic Electrical Characteristics. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (4), 1341–1348. <https://doi.org/10.1021/cm0008563>.
- (93) Chang, J.; Chi, C.; Zhang, J.; Wu, J. Controlled Growth of Large-Area High-Performance Small-Molecule Organic Single-Crystalline Transistors by Slot-Die Coating Using a Mixed Solvent System. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (44), 6442–6447. <https://doi.org/10.1002/adma.201301267>.
- (94) Dyreklev, P.; Gustafsson, G.; Inganäs, O.; Stubb, H. Aligned Polymer Chain Field Effect Transistors. *Solid State Commun.* **1992**, *82* (5), 317–320. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90359-H](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90359-H).
- (95) Müller, C.; Garriga, M.; Campoy-Quiles, M. Patterned Optical Anisotropy in Woven Conjugated Polymer Systems. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (17). <https://doi.org/10.1063/1.4764518>.
- (96) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; et al. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401* (6754), 685–688. <https://doi.org/10.1038/44359>.
- (97) Rivnay, J.; Jimison, L. H.; Northrup, J. E.; Toney, M. F.; Noriega, R.; Lu, S.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Salleo, A. Large Modulation of Carrier Transport by Grain-Boundary Molecular Packing and Microstructure in Organic Thin Films. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (12), 952–958. <https://doi.org/10.1038/nmat2570>.
- (98) Jimison, L. H.; Toney, M. F.; McCulloch, I.; Heeney, M.; Salleo, A. Charge-Transport Anisotropy Due to Grain Boundaries in Directionally Crystallized Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *Adv. Mater.* **2009**, *21* (16), 1568–1572. <https://doi.org/10.1002/adma.200802722>.
- (99) Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. Mobility Enhancement in Conjugated Polymer Field-Effect Transistors through Chain Alignment in a Liquid-Crystalline Phase. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (3), 406–408. <https://doi.org/10.1063/1.126991>.
- (100) Kreouzis, T.; Poplavskyy, D.; Tuladhar, S. M.; Campoy-Quiles, M.; Nelson, J.; Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C. Temperature and Field Dependence of Hole Mobility in Poly(9,9-Dioctylfluorene). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73* (23), 1–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235201>.
- (101) Bao, Z.; Rogers, J. A.; Katz, H. E. Printable Organic and Polymeric Semiconducting Materials and Devices. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (9), 1895–1904. <https://doi.org/10.1039/a902652e>.

- (102) Bao, Z.; Lovinger, A. J. Soluble Regioregular Polythiophene Derivatives as Semiconducting Materials for Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (9), 2607–2612. <https://doi.org/10.1021/cm990290m>.
- (103) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. Soluble and Processable Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) for Thin Film Field-Effect Transistor Applications with High Mobility. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (26), 4108–4110. <https://doi.org/10.1063/1.117834>.
- (104) Brinkmann, M. Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49* (17), 1218–1233. <https://doi.org/10.1002/polb.22310>.
- (105) Tumbleston, J. R.; Collins, B. A.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Gann, E.; Ma, W.; You, W.; Ade, H. The Influence of Molecular Orientation on Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (5), 385–391. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.55>.
- (106) Kim, Y.; Long, D. X.; Lee, J.; Kim, G.; Shin, T. J.; Nam, K. W.; Noh, Y. Y.; Yang, C. A Balanced Face-On to Edge-On Texture Ratio in Naphthalene Diimide-Based Polymers with Hybrid Siloxane Chains Directs Highly Efficient Electron Transport. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5179–5187. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01012>.
- (107) Kline, R. J.; DeLongchamp, D. M.; Fischer, D. A.; Lin, E. K.; Richter, L. J.; Chabinyc, M. L.; Toney, M. F.; Heeney, M.; McCulloch, I. Critical Role of Side-Chain Attachment Density on the Order and Device Performance of Polythiophenes. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 7960–7965. <https://doi.org/10.1021/ma0709001>.
- (108) Liao, H. C.; Ho, C. C.; Chang, C. Y.; Jao, M. H.; Darling, S. B.; Su, W. F. Additives for Morphology Control in High-Efficiency Organic Solar Cells. *Mater. Today* **2013**, *16* (9), 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.013>.
- (109) Himmelberger, S.; Salleo, A. Engineering Semiconducting Polymers for Efficient Charge Transport. *MRS Commun.* **2015**, *5* (3), 383–395. <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.44>.
- (110) Rivnay, J.; Toney, M. F.; Zheng, Y.; Kauvar, I. V.; Chen, Z.; Wagner, V.; Facchetti, A.; Salleo, A. Unconventional Face-on Texture and Exceptional in-Plane Order of a High Mobility n-Type Polymer. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (39), 4359–4363. <https://doi.org/10.1002/adma.201001202>.
- (111) Hsiao, Y.-S.; Whang, W.-T.; Chen, C.-P.; Chen, Y.-C. High-Conductivity Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) Film For Use In ITO-Free Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (48), 5948–5955. <https://doi.org/10.1039/b813079e>.
- (112) Luzio, A.; Criante, L.; D’Innocenzo, V.; Caironi, M. Control of Charge Transport in a Semiconducting Copolymer by Solvent-Induced Long-Range Order. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep03425>.
- (113) Kim, N.-K.; Jang, S.-Y.; Pace, G.; Caironi, M.; Park, W.-T.; Khim, D.; Kim, J.; Kim, D.-Y.; Noh, Y.-Y. High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Directionally Aligned Conjugated Polymer Film Deposited from Pre-Aggregated Solution. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (24), 8345–8353. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03775>.
- (114) Zhu, R.; Kumar, A.; Yang, Y. Polarizing Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (36), 4193–4198. <https://doi.org/10.1002/adma.201101514>.
- (115) Gupta Roy, S.; Awartani, O. M.; Sen, P.; O’Connor, B. T.; Kudenov, M. W. Intrinsic Coincident Linear Polarimetry Using Stacked Organic Photovoltaics. *Opt. Express* **2016**, *24* (13), 14737. <https://doi.org/10.1117/12.2188972>.

- (116) Ko, S. H.; Pan, H.; Grigoropoulos, C. P.; Luscombe, C. K.; Fréchet, J. M. J.; Poulidakos, D. All-Inkjet-Printed Flexible Electronics Fabrication on a Polymer Substrate by Low-Temperature High-Resolution Selective Laser Sintering of Metal Nanoparticles. *Nanotechnology* **2007**, *18* (34), 345202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/34/345202>.
- (117) Eckstein, R.; Strobel, N.; Rödlmeier, T.; Glaser, K.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Fully Digitally Printed Image Sensor Based on Organic Photodiodes. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (5), 1–6. <https://doi.org/10.1002/adom.201701108>.
- (118) De Gans, B. J.; Schubert, U. S. Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays. *Langmuir* **2004**, *20* (18), 7789–7793. <https://doi.org/10.1021/la049469o>.
- (119) Shimoda, T.; Morii, K.; Seki, S.; Kiguchi, H. Inkjet Printing of Light-Emitting Polymer Displays. *MRS Bull.* **2003**, *28* (11), 821–827. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.231>.
- (120) Kang, B.; Lee, W. H.; Cho, K. Recent Advances in Organic Transistor Printing Processes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (7), 2302–2315. <https://doi.org/10.1021/am302796z>.
- (121) Sanchez-Romaguera, V.; Madec, M. B.; Yeates, S. G. Inkjet Printing of 3D Metal-Insulator-Metal Crossovers. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68* (6), 1052–1058. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.02.007>.
- (122) Arai, K.; Iwanaga, S.; Toda, H.; Genci, C.; Nishiyama, Y.; Nakamura, M. Three-Dimensional Inkjet Biofabrication Based on Designed Images. *Biofabrication* **2011**, *3* (3). <https://doi.org/10.1088/1758-5082/3/3/034113>.
- (123) Shirazi, S. F. S.; Gharekhani, S.; Mehrali, M.; Yarmand, H.; Metselaar, H. S. C.; Adib Kadri, N.; Osman, N. A. A. A Review on Powder-Based Additive Manufacturing for Tissue Engineering: Selective Laser Sintering and Inkjet 3D Printing. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (3). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033502>.
- (124) Castrejon-Pita, J. R.; Baxter, W. R. S.; Morgan, J.; Temple, S.; Martin, G. D.; Hutchings, I. M. Future, Opportunities and Challenges of Inkjet Technologies. *At. Sprays* **2013**, *23* (6), 541–565. <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.2013007653>.
- (125) Le, H. P. Progress and Trends in Ink-Jet Printing Technology. *J. Imaging Sci. Technol.* **1998**, *42*, 49–62. <https://doi.org/citeulike-article-id:3979011>.
- (126) Wicks, Z. W.; Jones, F. N.; Pappas, S. P.; Wicks, D. A. *Organic Coatings*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2007**. <https://doi.org/10.1002/047007907X>.
- (127) Pipe, C. J.; Kim, N. J.; Mckinley, G. H. Microfluidic rheometry on a chip Why microfluidic rheometry? [http://rheosense.com/pdf/AERC\\_CJP.pdf](http://rheosense.com/pdf/AERC_CJP.pdf) (accessed Oct 19, 2019).
- (128) Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13* (8), 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- (129) Kaelble, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J. Adhes.* **1970**, *2* (2), 66–81. <https://doi.org/10.1080/0021846708544582>.
- (130) Koenhen, D. M.; Smolders, C. a. The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with Other Physical Quantities. *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19* (4), 1163–1179. <https://doi.org/10.1002/app.1975.070190423>.
- (131) Adamson, A. W. Physical Chemistry of Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124* (5), 192C. <https://doi.org/10.1149/1.2133374>.
- (132) Fowkes, F. M. Attractive Forces At Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56* (12), 40–52. <https://doi.org/10.1021/ie50660a008>.

- (133) Fowkes, F. M. Determination of Interfacial Tensions, Contact Angles, and Dispersion Forces in Surfaces By Assuming Additivity of Intermolecular Interactions in Surfaces. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (2), 382–382. <https://doi.org/10.1021/j100808a524>.
- (134) Son, Y.; Kim, C. Spreading of Inkjet Droplet of Non-Newtonian Fluid on Solid Surface with Controlled Contact Angle at Low Weber and Reynolds Numbers. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2009**, *162* (1–3), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.05.009>.
- (135) Reis, N.; Ainsley, C.; Derby, B. Ink-Jet Delivery of Particle Suspensions by Piezoelectric Droplet Ejectors. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (9). <https://doi.org/10.1063/1.1888026>.
- (136) Martin, G. D.; Hoath, S. D.; Hutchings, I. M. Inkjet Printing - The Physics of Manipulating Liquid Jets and Drops. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *105* (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/105/1/012001>.
- (137) Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40* (1), 395–414. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104502>.
- (138) FUJIFILM Dimatix: Materials Printer & Cartridge  
[http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/FAQs\\_DMP-2800\\_Series\\_Printer\\_DMC-11600+Series+Cartridge.pdf](http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/FAQs_DMP-2800_Series_Printer_DMC-11600+Series+Cartridge.pdf) (accessed Oct 19, 2019).
- (139) FUJIFILM Dimatix Ink Tutorial  
[https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Dimatix\\_Materials\\_Printer\\_Jetable\\_Fluid\\_Formulation\\_Guidelines\\_05-13.pdf](https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Dimatix_Materials_Printer_Jetable_Fluid_Formulation_Guidelines_05-13.pdf) (accessed Oct 19, 2019).
- (140) Hu, H.; Larson, R. G. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7090–7094. <https://doi.org/10.1021/jp0609232>.
- (141) Park, J.; Moon, J. Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. *Langmuir* **2006**, *22* (8), 3506–3513. <https://doi.org/10.1021/la053450j>.
- (142) Madec, M.-B.; Smith, P. J.; Malandraki, A.; Wang, N.; Korvink, J. G.; Yeates, S. G. Enhanced Reproducibility of Inkjet Printed Organic Thin Film Transistors Based on Solution Processable Polymer-Small Molecule Blends. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (41), 9155. <https://doi.org/10.1039/c0jm01614d>.
- (143) Eötvös, R. Ueber Den Zusammenhang Der Oberflächenspannung Der Flüssigkeiten Mit Ihrem Molecularvolumen. *Ann. Phys.* **1886**, *263* (3), 448–459. <https://doi.org/10.1002/andp.18862630309>.
- (144) Hu, H.; Larson, R. G. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (6), 1334–1344. <https://doi.org/10.1021/jp0118322>.
- (145) Larson, R. G. Re-Shaping the Coffee Ring. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (11), 2546–2548. <https://doi.org/10.1002/anie.201108008>.
- (146) Hu, H.; Larson, R. G. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir* **2005**, *21* (9), 3972–3980. <https://doi.org/10.1021/la0475270>.
- (147) Abbott, S.; Hansen, C. M.; Yamamoto, H.; Valpey, R. S. *Hansen Solubility Parameters in Practice Complete*; Hansen-Solubility.com, **2013**.
- (148) MacHui, F.; Langner, S.; Zhu, X.; Abbott, S.; Brabec, C. J. Determination of the P3HT:PCBM Solubility Parameters via a Binary Solvent Gradient Method: Impact of Solubility on the Photovoltaic Performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.005>.



- (149) Report, A. Driving the Evolution of Digital Information Models - Tekla. **2016**.
- (150) Hutchings, I.; Martin, G. Industrial Inkjet Technology. **2015**.
- (151) Tekin, E.; Smith, P. J.; Schubert, U. S. Inkjet Printing as a Deposition and Patterning Tool for Polymers and Inorganic Particles. *Soft Matter* **2008**, *4* (4), 703–713. <https://doi.org/10.1039/b711984d>.
- (152) Kwon, K. S.; Kim, W. A Waveform Design Method for High-Speed Inkjet Printing Based on Self-Sensing Measurement. *Sensors Actuators, A Phys.* **2007**, *140* (1), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.06.010>.
- (153) McKinley, G. H.; Renardy, M. Wolfgang von Ohnesorge. *Phys. Fluids* **2011**, *23* (12). <https://doi.org/10.1063/1.3663616>.
- (154) FUJIFILM Dimatix Materials Printer [https://www.lcinet.kent.edu/images/user\\_images/cpip/1418077287\\_18795DMP-2800 User Manual v1.3.pdf](https://www.lcinet.kent.edu/images/user_images/cpip/1418077287_18795DMP-2800%20User%20Manual%20v1.3.pdf) (accessed Oct 19, 2019).
- (155) Lee, J.; Kaake, L. G.; Cho, H. J.; Zhu, X. Y.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. Ion Gel-Gated Polymer Thin-Film Transistors: Operating Mechanism and Characterization of Gate Dielectric Capacitance, Switching Speed, and Stability. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (20), 8972–8981. <https://doi.org/10.1021/jp901426e>.
- (156) Zhang, W.; Smith, J.; Hamilton, R.; Heeney, M.; Kirkpatrick, J.; Song, K.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T.; McCulloch, I. Systematic Improvement in Charge Carrier Mobility of Air Stable Triarylamine Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10814–10815. <https://doi.org/10.1021/ja9034818>.
- (157) Thiemann, S.; Sachnov, S. J.; Pettersson, F.; Bollström, R.; Österbacka, R.; Wasserscheid, P.; Zaumseil, J. Cellulose-Based Ionogels for Paper Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (5), 625–634. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302026>.
- (158) Lokteva, I.; Thiemann, S.; Gannott, F.; Zaumseil, J. Ambipolar, Low-Voltage and Low-Hysteresis PbSe Nanowire Field-Effect Transistors by Electrolyte Gating. *Nanoscale* **2013**, *5* (10), 4230–4235. <https://doi.org/10.1039/c3nr33723e>.
- (159) Arias, A. C.; Ready, S. E.; Lujan, R.; Wong, W. S.; Paul, K. E.; Salleo, A.; Chabinyc, M. L.; Apte, R.; Street, R. A.; Wu, Y.; et al. All Jet-Printed Polymer Thin-Film Transistor Active-Matrix Backplanes. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (15), 3304–3306. <https://doi.org/10.1063/1.1801673>.
- (160) Levermore, P.; Schenk, T.; Tseng, H.; Wang, H.; Heil, H.; Jatsch, A.; Buchholz, H.; Böhm, E.; Kгаа, M.; Strasse, F. Ink-Jet-Printed OLEDs for Display Applications. *Sid* **2016**, 484–486.
- (161) Gao, M.; Li, L.; Song, Y. Inkjet Printing Wearable Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (12), 2971–2993. <https://doi.org/10.1039/c7tc00038c>.
- (162) Perea, J. D.; Langner, S. *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, 5 Volume Set*; Wang, Z., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2016**. <https://doi.org/10.1002/9781118468586>.
- (163) Hansen, C. M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation. *J. Paint Technol.* **1967**, 104.
- (164) Ch. Wohlfarth. *Olume 25 Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures Supplement to IV/18*; Lechner, M. D., Ed.; Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009; Vol. 25. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-75486-2>.
- (165) Kahl, H.; Wadewitz, T.; Winkelmann, J. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2003**. <https://doi.org/10.1021/je0201323>.

- (166) Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Ma, K.; Lee, S. C. *Properties and Environmental Fate Second Edition Introduction and Hydrocarbons*; **2006**; Vol. III.
- (167) Mingirulli, N.; Keding, R.; Specht, J.; Fallisch, A.; Stüwe, D.; Biro, D. Hot-Melt Inkjet as Masking Technology for Back-Contacted Cells. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **2009**, 001064–001068. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411204>.
- (168) Hudd, A. Inkjet Printing Technologies. *Chem. Inkjet Inks* **2010**, 3–18. [https://doi.org/10.1142/9789812818225\\_0001](https://doi.org/10.1142/9789812818225_0001).
- (169) IFA. 1,4-Dichlorbenzol  
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/015430.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/015430.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0)  
(accessed Oct 19, 2019).
- (170) IFA. 1,3,5-Trichlorbenzol  
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/570012.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/570012.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)  
(accessed Oct 19, 2019).
- (171) R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Mopurgo, V. P. Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors. *Phy* **2004**, 6, 1302–1331. [https://doi.org/DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.086602](https://doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.93.086602).
- (172) Forrest, S. R. The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic. *Nature* **2004**, 428 (6986), 911–918. <https://doi.org/10.1038/nature02498>.
- (173) Knipp, D.; Street, R. A.; Völkel, A.; Ho, J. Pentacene Thin Film Transistors on Inorganic Dielectrics: Morphology, Structural Properties, and Electronic Transport. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93 (1), 347–355. <https://doi.org/10.1063/1.1525068>.
- (174) Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Zhou, L.; Jackson, T. N. Thin-Film Transistors Based on Well-Ordered Thermally Evaporated Naphthalene Films. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80 (16), 2925–2927. <https://doi.org/10.1063/1.1471378>.
- (175) Chu, M.; Fan, J.-X.; Yang, S.; Liu, D.; Ng, C. F.; Dong, H.; Ren, A.-M.; Miao, Q. Halogenated Tetraazapentacenes with Electron Mobility as High as  $27.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in Solution-Processed n-Channel Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **2018**, 1803467, 1803467. <https://doi.org/10.1002/adma.201803467>.
- (176) Lim, B.; Sun, H.; Lee, J.; Noh, Y.-Y. High Performance Solution Processed Organic Field Effect Transistors with Novel Diketopyrrolopyrrole-Containing Small Molecules. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 164. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00277-7>.
- (177) Peng, B.; Huang, S.; Zhou, Z.; Chan, P. K. L. Solution-Processed Monolayer Organic Crystals for High-Performance Field-Effect Transistors and Ultrasensitive Gas Sensors. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 1700999, 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700999>.
- (178) Teixeira da Rocha, C.; Haase, K.; Zheng, Y.; Löffler, M.; Hambsch, M.; Mannsfeld, S. C. B. Solution Coating of Small Molecule/Polymer Blends Enabling Ultralow Voltage and High-Mobility Organic Transistors. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, 4 (8), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800141>.
- (179) Brinkmann, M.; Hartmann, L.; Biniek, L.; Tremel, K.; Kayunkid, N. Orienting Semi-Conducting Pi-Conjugated Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35 (1), 9–26. <https://doi.org/10.1002/marc.201300712>.
- (180) Ren, X.; Schmidt, E.; Walter, J.; Ganguly, K.; Leighton, C.; Frisbie, C. D. Rubrene Single-Crystal Transistors with Perfluoropolyether Liquid Dielectric: Exploiting Free Dipoles to Induce Charge Carriers at Organic Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (12), 6540–6545. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00743>.

- (181) Lin, F.; Guo, C.; Chuang, W.; Wang, C.; Wang, Q. Directional Solution Coating by the Chinese Brush: A Facile Approach to Improving Molecular Alignment for High-Performance Polymer TFTs. *Adv. Mater.* **2017**, 1606987. <https://doi.org/10.1002/adma.201606987>.
- (182) Wittmann, J. C.; Smith, P. Highly Oriented Thin Films of Poly(Tetrafluoroethylene) as a Substrate for Oriented Growth of Materials. *Nature* **1991**, 352 (6334), 414–417.
- (183) Yang, Y.; Lee, K.; Mielczarek, K.; Hu, W.; Zakhidov, A. Nanoimprint of Dehydrated PEDOT:PSS for Organic Photovoltaics. *Nanotechnology* **2011**, 22, 485301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/48/485301>.
- (184) Chen, D.; Zhao, W.; Russell, T. P. P3HT Nanopillars for Organic Photovoltaic Devices Nanoimprinted by AAO Templates. *ACS Nano* **2012**, 6 (2), 1479–1485. <https://doi.org/10.1021/nm2043548>.
- (185) Wang, G.; Persson, N.; Chu, P. H.; Kleinhenz, N.; Fu, B.; Chang, M.; Deb, N.; Mao, Y.; Wang, H.; Grover, M. A.; et al. Microfluidic Crystal Engineering of  $\pi$ -Conjugated Polymers. *ACS Nano* **2015**, 9 (8), 8220–8230. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02582>.
- (186) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization of Polyethylene on Organic Substrates: A Reappraisal of the Mode of Action of Selected Nucleating Agents. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19 (12), 1837–1851. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191204>.
- (187) Wittmann, J. C.; Hodge, A. M.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization of Polymers Onto Benzoic Acid: Polyethylene and Paraffins, Aliphatic Polyesters, and Polyamides. *J Polym Sci Polym Phys Ed* **1983**, 21 (12), 2495–2509. <https://doi.org/10.1002/pol.1983.180211207>.
- (188) Li, X.; Wolanin, P. J.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Qian, J.; Gould, O. E. C.; Dane, T. G.; Rudin, J.; Cryan, M. J.; Schmaltz, T.; et al. Uniform Electroactive Fibre-like Micelle Nanowires for Organic Electronics. *Nat. Commun.* **2017**, 8 (May), 15909. <https://doi.org/10.1038/ncomms15909>.
- (189) Bucella, S. G.; Luzio, A.; Gann, E.; Thomsen, L.; McNeill, C. R.; Pace, G.; Perinot, A.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Caironi, M. Macroscopic and High-Throughput Printing of Aligned Nanostructured Polymer Semiconductors for MHz Large-Area Electronics. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8394. <https://doi.org/10.1038/ncomms9394>.
- (190) Nagamatsu, S.; Takashima, W.; Kaneto, K.; Yoshida, Y.; Tanigaki, N.; Yase, K.; Omote, K. Backbone Arrangement in “Friction-Transferred” Regioregular Poly(3-Alkylthiophene)S. *Macromolecules* **2003**, 36 (14), 5252–5257. <https://doi.org/10.1021/ma025887t>.
- (191) Minemawari, H.; Yamada, T.; Matsui, H.; Tsutsumi, J. Y.; Haas, S.; Chiba, R.; Kumai, R.; Hasegawa, T. Inkjet Printing of Single-Crystal Films. *Nature* **2011**, 475 (7356), 364–367. <https://doi.org/10.1038/nature10313>.
- (192) Conti, S.; Lai, S.; Cosseddu, P.; Bonfiglio, A. An Inkjet-Printed, Ultralow Voltage, Flexible Organic Field Effect Transistor. *Adv. Mater. Technol.* **2017**, 2 (2), 1600212. <https://doi.org/10.1002/admt.201600212>.
- (193) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dötz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. A High-Mobility Electron-Transporting Polymer for Printed Transistors. *Nature* **2009**, 457 (7230), 679–686. <https://doi.org/10.1038/nature07727>.
- (194) Smith, J.; Zhang, W.; Sougrat, R.; Zhao, K.; Li, R.; Cha, D.; Amassian, A.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Anthopoulos, T. D. Solution-Processed Small Molecule-Polymer Blend Organic Thin-Film Transistors with Hole Mobility Greater than 5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . *Adv. Mater.* **2012**, 24 (18), 2441–2446. <https://doi.org/10.1002/adma.201200088>.

- (195) Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Grossiord, N.; Galagan, Y.; Baunach, M.; Klein, M. F. G.; Colsmann, A.; Scharfer, P.; Lemmer, U.; Dosch, H.; et al. Investigation of Non-Halogenated Solvent Mixtures for High Throughput Fabrication of Polymerfullerene Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *96* (1), 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.059>.
- (196) Joseph Kline, R.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. Highly Oriented Crystals at the Buried Interface in Polythiophene Thin-Film Transistors. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (3), 222–228. <https://doi.org/10.1038/nmat1590>.
- (197) Aufwachsung, I. O.; Willems, J. Orientierte Aufwachsung von Polyamiden Auf KCl-Spaltfilchen. **1966**, *99*, 85–95.
- (198) Fischer, W. Abdrücke Aus Hochmolekularen Polyamiden von Kristallgitterflächen Als Matrizen. *Breves Commun.* **1961**, *15* (8), 344–345.
- (199) Fischer, E. W. Orientierte Kristallisation Des Polyäthylens Auf Steinsalz. *Kolloid-Zeitschrift* **1958**, *159* (2), 108–118.
- (200) Rödlmeier, T.; Marszalek, T.; Held, M.; Beck, S.; Müller, C.; Eckstein, R.; Morfa, A. J.; Lovrincic, R.; Pucci, A.; Lemmer, U.; et al. Controlled Molecular Orientation of Inkjet Printed Semiconducting Polymer Fibers by Crystallization Templating. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (23), 10150–10158. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03948>.
- (201) Morfa, A. J.; Barnes, T. M.; Ferguson, A. J.; Levi, D. H.; Rumbles, G.; Rowlen, K. L.; Van De Lagemaat, J. Optical Characterization of Pristine Poly(3-Hexyl Thiophene) Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49* (3), 186–194. <https://doi.org/10.1002/polb.22183>.
- (202) Mardalen, J.; Samuelsen, E.; Gautun, O.; Carlsen, P. X-Ray Scattering from Oriented Poly ( 3-Alkylthiophenes ). *Synth. Met.* **1992**, *48*, 363–380. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90239-F](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90239-F).
- (203) Tashiro, K.; Ono, K.; Minagawa, Y.; Kobayashi, K.; Kawai, T.; Yoshino, K. Structural Changes in the Thermochromic Solid-State Phase Transition of Poly(3-Alkylthiophene). *Synth. Met.* **1991**, *41* (1–2), 571–574. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91135-W](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91135-W).
- (204) Winokur, M. J.; Spiegel, D.; Kim, Y.; Hotta, S.; Heeger, A. J. Structural and Absorption Studies of the Thermochromic Transition in Poly(3-Hexylthiophene). *Synth. Met.* **1989**, *28* (1–2), 419–426. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90554-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90554-7).
- (205) Lilliu, S.; Agostinelli, T.; Pires, E.; Hampton, M.; Nelson, J.; MacDonald, J. E. Dynamics of Crystallization and Disorder during Annealing of P3HT/PCBM Bulk Heterojunctions. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2725–2734. <https://doi.org/10.1021/ma102817z>.
- (206) Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-Alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, *20* (1), 212–215. <https://doi.org/10.1021/ma00167a038>.
- (207) Delongchamp, D. M.; Kline, R. J.; Fischer, D. A.; Richter, L. J.; Toney, M. F. Molecular Characterization of Organic Electronic Films. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (3), 319–337. <https://doi.org/10.1002/adma.201001760>.
- (208) Hernandez, V.; Casado, J.; Ramirez, F. J.; Zotti, G.; Hotta, S.; Navarrete, J. T. L. Efficient Pi Electrons Delocalization in Alpha,Alpha'-Dimethyl End-Capped Oligothiophenes: A Vibrational Spectroscopic Study. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (23), 9271–9282. <https://doi.org/10.1063/1.471674>.
- (209) Qu, S.; Yao, Q.; Wang, L.; Chen, Z.; Xu, K.; Zeng, H.; Shi, W.; Zhang, T.; Uher, C.; Chen, L. Highly Anisotropic P3HT Films with Enhanced Thermoelectric Performance via Organic Small Molecule Epitaxy. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8* (7), e292. <https://doi.org/10.1038/am.2016.97>.

- (210) Kettner, M.; Vladimirov, I.; Strudwick, A. J.; Schwab, M. G.; Weitz, R. T. Ionic Gel as Gate Dielectric for the Easy Characterization of Graphene and Polymer Field-Effect Transistors and Electrochemical Resistance Modification of Graphene. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118* (2), 25501–25507. <https://doi.org/10.1063/1.4923054>.
- (211) Dörling, B.; Vohra, V.; Dao, T. T.; Garriga, M.; Murata, H.; Campoy-Quiles, M. Uniaxial Macroscopic Alignment of Conjugated Polymer Systems by Directional Crystallization during Blade Coating. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3303–3310. <https://doi.org/10.1039/c3tc32056a>.
- (212) Verploegen, E.; Miller, C. E.; Schmidt, K.; Bao, Z.; Toney, M. F. Manipulating the Morphology of P3HT-PCBM Bulk Heterojunction Blends with Solvent Vapor Annealing. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (20), 3923–3931. <https://doi.org/10.1021/cm302312a>.
- (213) Täuber, D.; Tian, Y.; Xia, Y.; Inganäs, O.; Scheblykin, I. G. Nanoscale Chain Alignment and Morphology in All-Polymer Blends Visualized Using 2D Polarization Fluorescence Imaging: Correlation to Power Conversion Efficiencies in Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (40), 21848–21856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05244>.
- (214) Liem, H. M.; Etchegoin, P.; Whitehead, K. S.; Bradley, D. D. C. Raman Anisotropy Measurements: An Effective Probe of Molecular Orientation in Conjugated Polymer Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390008>.
- (215) James, D. T.; Kjellander, B. K. C.; Smaal, W. T. T.; Gelinck, G. H.; Combe, C.; McCulloch, I.; Wilson, R.; Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Kim, J. S. Thin-Film Morphology of Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Using Polarized Raman Spectroscopy: Effect of Blending TIPS-Pentacene with Insulating Polymer. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9824–9835. <https://doi.org/10.1021/nn203397m>.
- (216) Tanaka, M.; Young, R. J. Review Polarised Raman Spectroscopy for the Study of Molecular Orientation Distributions in Polymers. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41* (3), 963–991. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6595-7>.
- (217) Wood, S.; Hollis, J. R.; Kim, J. S. Raman Spectroscopy as an Advanced Structural Nanoprobe for Conjugated Molecular Semiconductors. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50* (7). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/7/073001>.
- (218) Hansen, C. M.; Smith, A. L. Using Hansen Solubility Parameters to Correlate Solubility of C60fullerene in Organic Solvents and in Polymers. *Carbon N. Y.* **2004**, *42* (8–9), 1591–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.011>.

# 10 Anhang

## 10.1 Zusätzliche Informationen

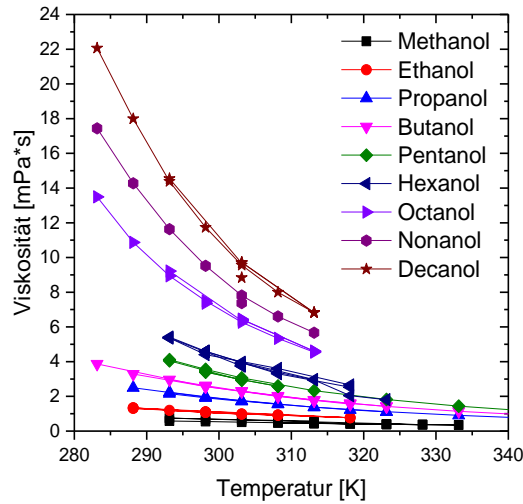


Abbildung 10.1: Viskosität über der Temperatur für die homologe Reihe der primären Alkohole von Methanol bis Decanol.

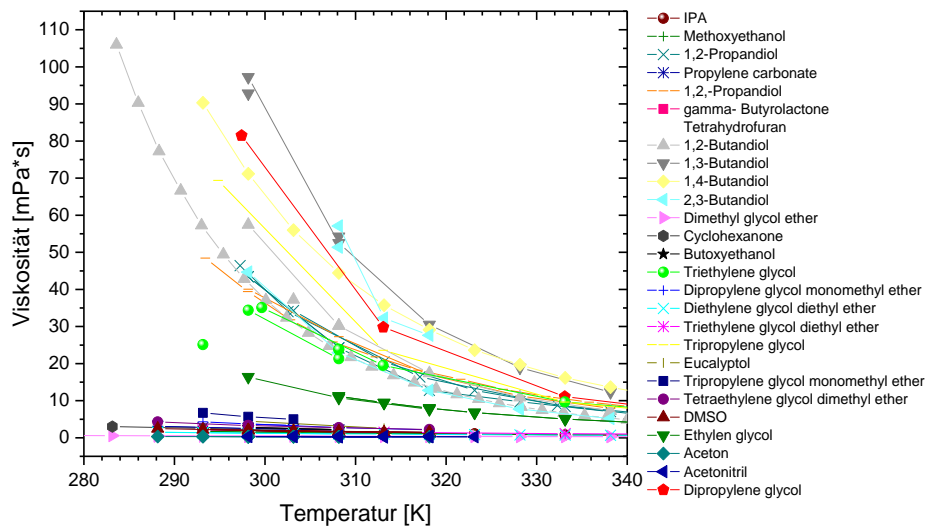


Abbildung 10.2: Viskosität über der Temperatur für verschiedene organische Lösungsmittel.<sup>164</sup>

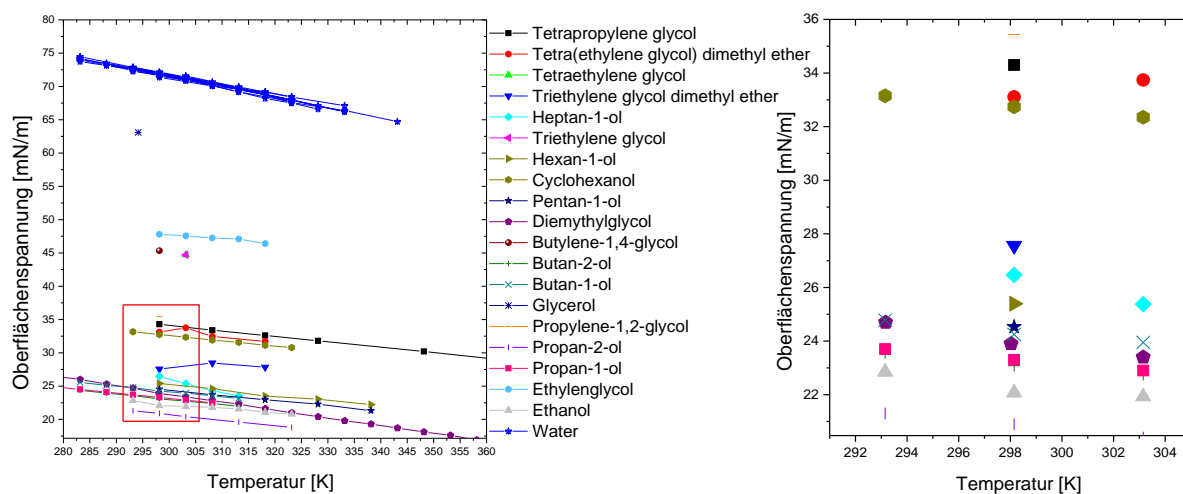


Abbildung 10.3: Viskosität über der Temperatur für verschiedene organische Lösungsmittel.<sup>164</sup>

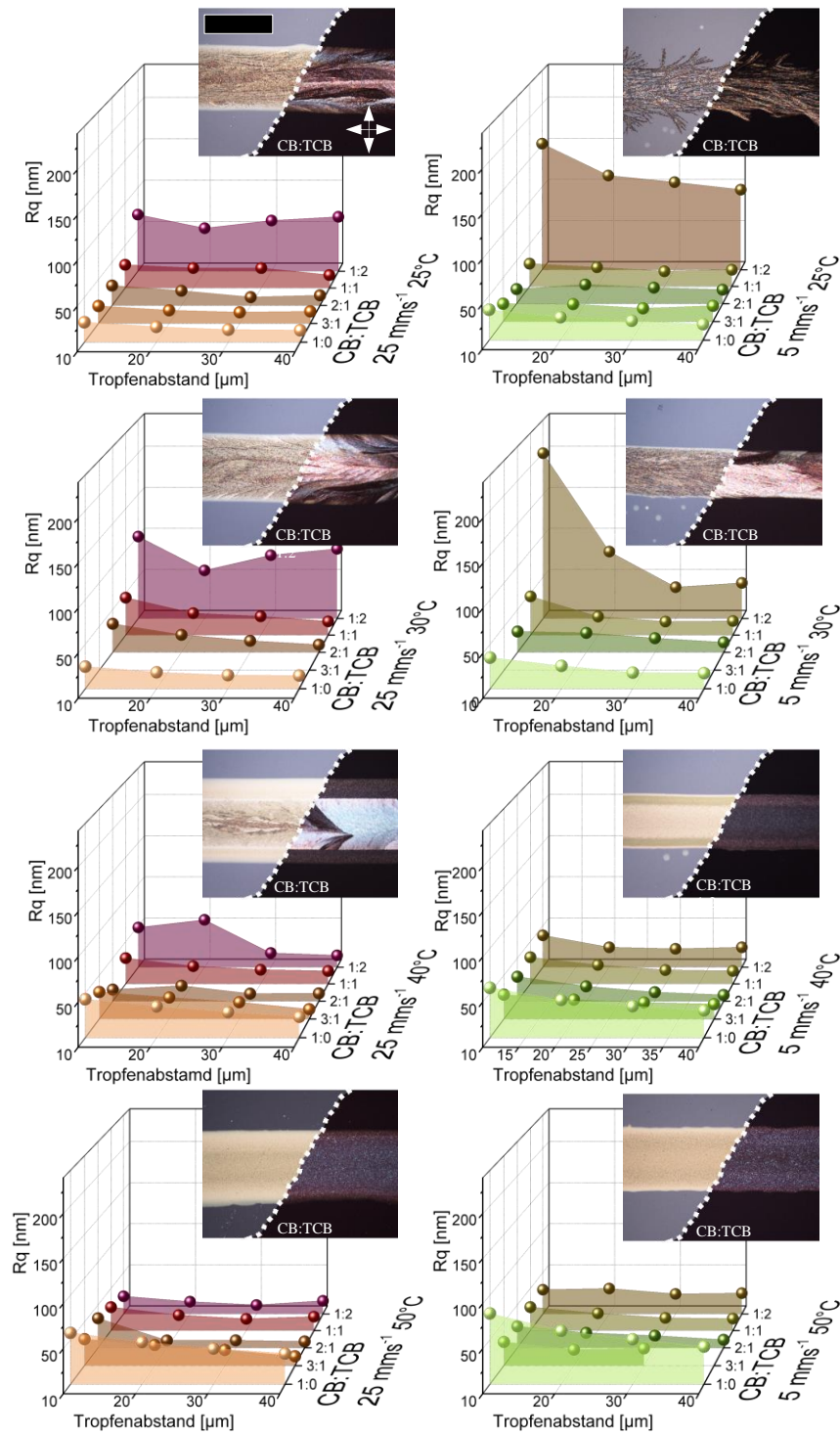
Tabelle 10.1: Literaturbekannte HSP-Werte mit Index-Nummer und den Koordinaten im Entsprechenden HSP-Raum mit  $\delta_D$  dispersem Anteil,  $\delta_P$  polarem Anteil und  $\delta_H$  Wasserstoffbrücken-Anteil.<sup>218</sup>

Lösungsmittel	Index	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	Lösungsmittel	Index	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
Tetrahydronaphthalin	618	19.6	2	2.9	1,1,1,1-Trichlorethan	647	16.8	4.3	2
1,2,4-Trichlorbenzol	701	20.2	4.2	3.2	Ethylen-Dibromid	366	19.2	3.5	8.6
1-Chlornaphthalin	870	19.9	4.9	2.5	Dibrommethan	215	17.8	6.4	7
Chlorbenzol	148	19	4.3	2	Pyridin	598	19	8.8	5.9
m-Dichlorbenzol	716	19.7	5.1	2.7	Cyclohexan	181	16.8	0	0.2
Iodbenzol	427	19.9	5.6	4.5	Methyliodid	488	17.5	7.7	5.3
Brombenzol	71	20.5	5.5	4.1	Cyclopentan	187	16.4	0	1.8
1-Methylnaphthalin	500	20.6	0.8	4.7	1-Brombutan	68	16.5	6	4.5
o-Dichlorbenzol	234	19.2	6.3	3.3	Benzonitril	55	17.4	9	3.3
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	884	18.8	0.5	0.5	Anilin	46	19.4	5.1	10.2
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	885	18.6	0.5	0.5	n-Tetradecan	922	16.2	0	0
Chinolin	602	19.8	5.6	5.7	Methylcyclohexan	477	16	0	1
1,2,4-trimethylbenzene*	667	18	1	1	Ethyljodid	349	17.3	7.9	7.2
o-Xylol	698	17.8	1	3.1	Tetrahydrofuran	617	16.8	5.7	8
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)*	451	18	0.6	0.6	Dodekan	316	16	0	0
Styrol	604	18.6	1	4.1	Ethylbromid	334	16.5	8.4	2.3
Toluol	637	18	1.4	2	1-Brompropan	1124	16.4	7.9	4.8
Fluorbenzol	392	18.7	6.1	2	Propylchlorid	581	16	7.8	2
1,1,2,2,2-Tetrachlorethan	614	18.8	5.1	5.3	n-Butylamin	105	16.2	4.5	8
Schwefelkohlenstoff	120	20.5	0	0.6	Dekan	196	15.7	0	0
Isopropylbenzol (Cumol)	878	18.1	1.2	1.2	Nonan	537	15.7	0	0
Benzol	52	18.4	0	2	Oktan	540	15.5	0	0
Trichlorethylen	649	18	3.1	5.3	Heptan	409	15.3	0	0
cis-Decahydronaphthalin	194	18.8	0	0	1,2,3-Trichlorpropan	883	17.8	12.3	3.4
Benzylchlorid	60	18.8	7.1	2.6	Hexan	417	14.9	0	0
Ethylbenzol	333	17.8	0.6	1.4	1,1,2-Trichlortrifluorethan	652	14.7	1.6	0
Tetrachlorethylen	615	18.3	5.7	0	n-Methyl-2-pyrrolidon	521	18	12.3	7.2
Methyliodid	525	17.8	3.9	5.5	Pentan	550	14.5	0	0
Chloroform	156	17.8	3.1	5.7	1-Oktanol	542	16	5	11.9
Ethylendichlorid	367	19	7.4	4.1	1-Hexanol	930	15.9	5.8	12.5
Bromoform	74	21.4	4.1	6.1	Acrylnitril	25	16	12.8	6.8
Tetrachlorkohlenstoff	122	17.8	0	0.6	2-Pentanol	733	15.6	6.4	13.3
Benzaldehyd	51	19.4	7.4	5.3	1-Pentanol	552	15.9	5.9	13.9
Thiophen	633	18.9	2.4	7.8	2-Butanol	93	15.8	5.7	14.5
Cyclohexylchlorid	185	17.3	5.5	2	Dimethylformamid	297	17.4	13.7	11.3
Bromchlormethan	72	17.3	5.7	3.5	Nitroethan	532	16	15.5	4.5
n-Butylbenzol	725	17.4	0.1	1.1	1-Butanol	92	16	5.7	15.8
Anisol	48	17.8	4.1	6.7	2-Propanol	570	15.8	6.1	16.4
Methyldichlorid	524	18.2	6.3	6.1	1-Propanol	569	16	6.8	17.4
1,3-Dichlorpropan	874	18.6	8.2	3	Äthanol	325	15.8	8.8	19.4
Tetrahydrothiophen	621	18.9	7.5	5.8	Propylenglykol	585	16.8	9.4	23.3
Cyclohexen	871	17.2	1	5	1,4-Butandiol	730	16.6	15.3	21.7

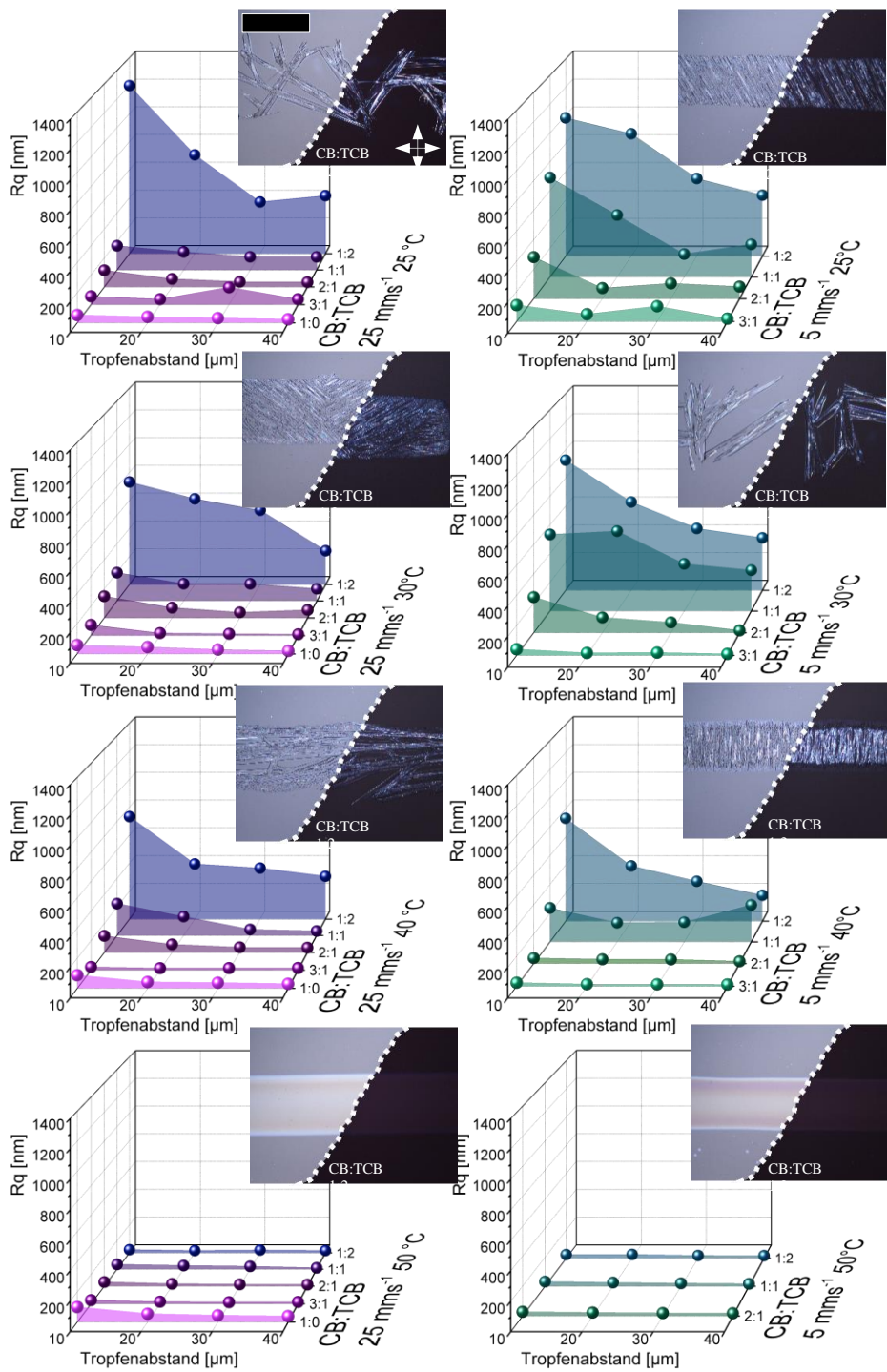
**Tabelle 10.2:** Gemessene Dichten für die Tinten von P3HT mit 20 g/L, PMMA mit 150 g/L und den puren Lösungsmittelmischungen aus CB, DCB und TCB.

Verhältnis CB:DCB	Dichte										
	Pur	P3HT 20 g/L	PMMA 150 g/L	Verhältnis CB:TCB	Pur	P3HT 20 g/L	PMMA 150 g/L	Verhältnis DCB:TCB	Pur	P3HT 20 g/L	PMMA 150 g/L
100:0	1.10	1.115	1.158	100:0	1.10	1.115	1.158	100:0	1.267	1.285	1.466
87.5:12.5		1.175		87.5:12.5		1.199		87.5:12.5		1.304	
75:25	1.125	1.164	1.187	75:25	1.114	1.288	1.164	75:25	1.291	1.334	1.333
62.5:37.5		1.21		62.5:37.5		1.263		62.5:37.5		1.371	
50:50	1.169	1.217	1.192	50:50	1.262	1.307	1.188	50:50	1.354	1.365	1.413
37.5:62.5		1.243		37.5:62.5		1.346		37.5:62.5		1.378	
20:75	1.201	1.247	1.225	20:75	1.359	1.362	1.311	20:75	1.389	1.385	1.461
12.5:87.5		1.275		12.5:87.5		1.388		12.5:87.5		1.388	
0:100	1.267	1.285	1.329	0:100	1.466	1.425	1.437	0:100	1.466	1.425	1.437

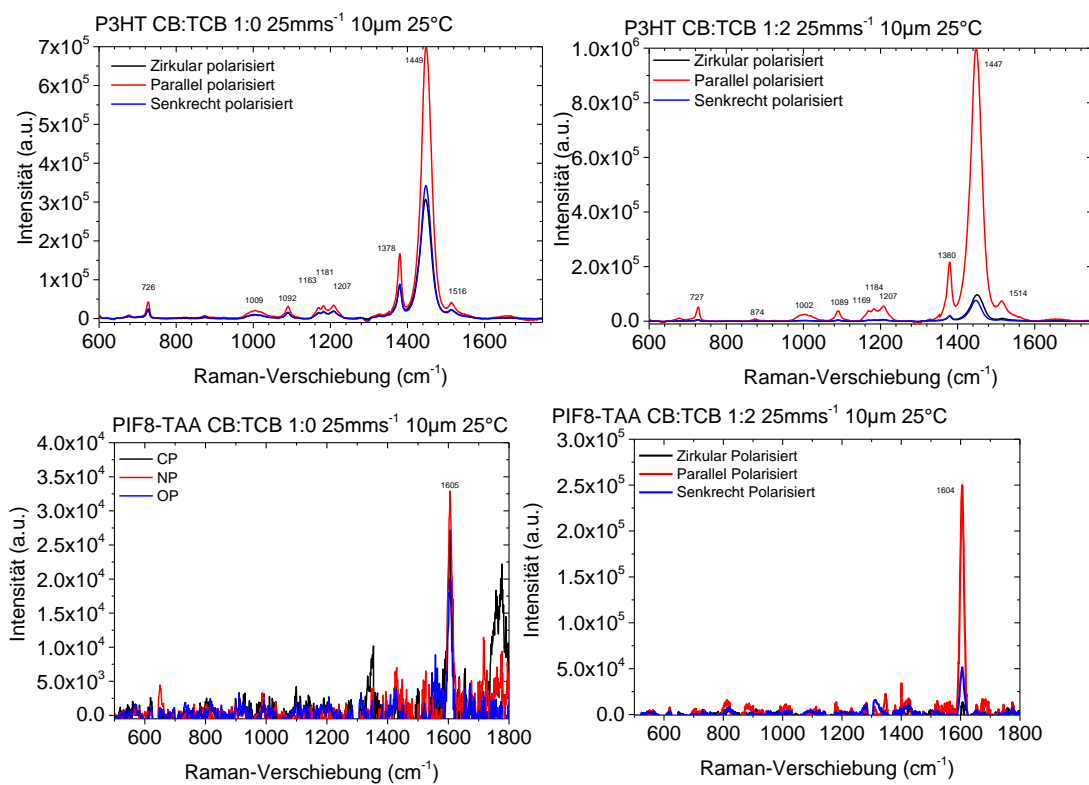




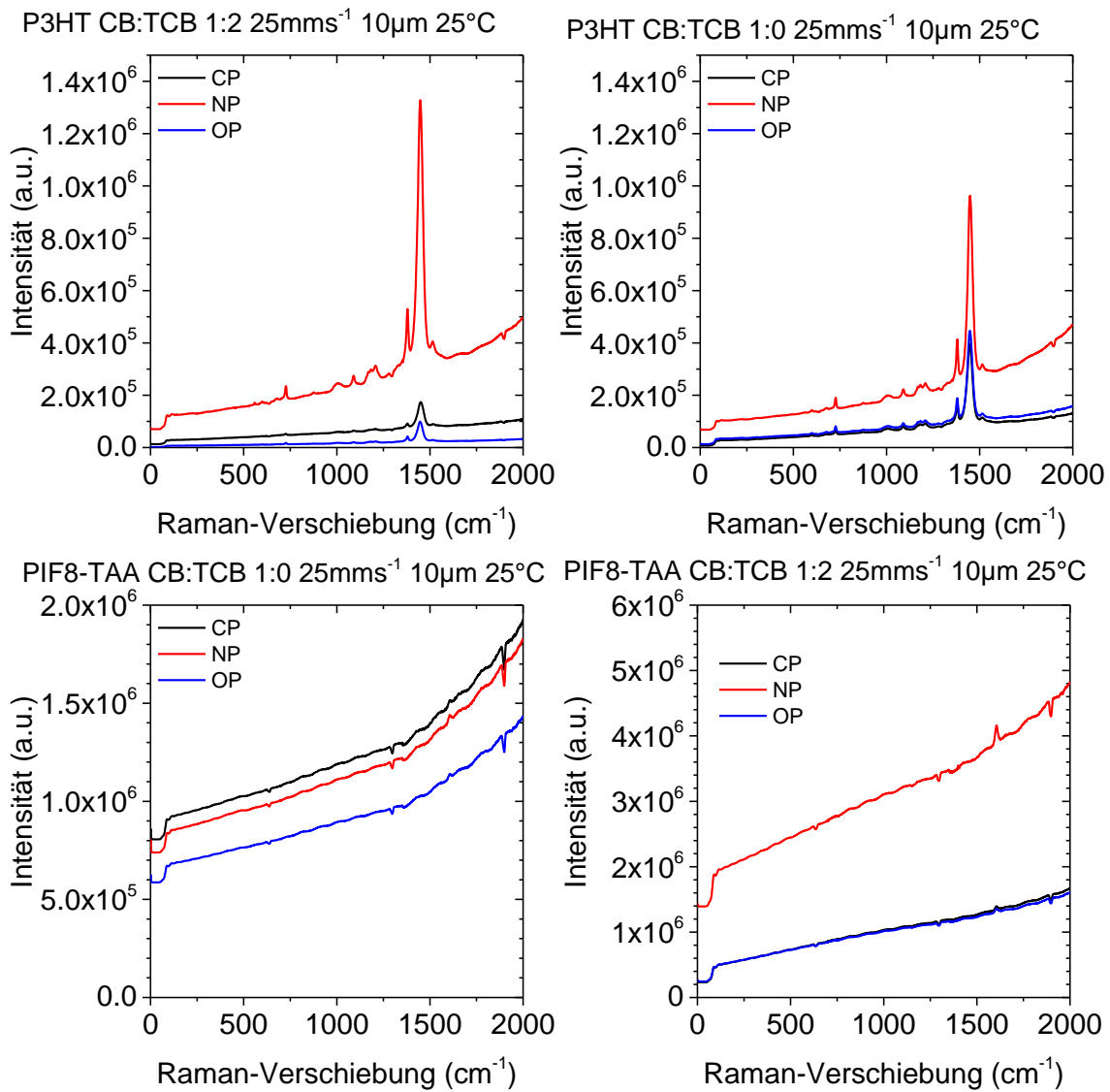
**Abbildung 10.4:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Konzentration von CB:TCB für P3HT mit 5 kHz bzw. 25  $\text{mm s}^{-1}$  und 1 kHz bzw. 5  $\text{mm s}^{-1}$  für einen Tropfenabstand von 10  $\mu\text{m}$ . Gemessene Rauheitswerte für die korrespondierenden Tropfenabstände 10, 20, 30 und 40  $\mu\text{m}$  mit den Temperaturen 25, 30, 40 und 50  $^\circ\text{C}$ .



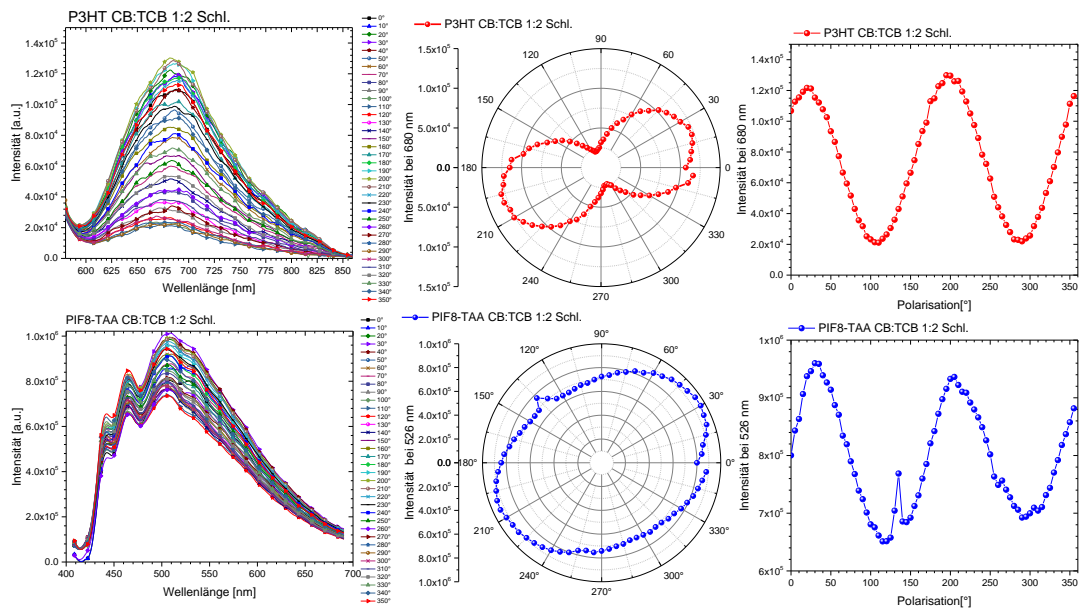
**Abbildung 10.5:** Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Konzentration von CB:TCB für PIF8-TAA mit 5 kHz bzw. 25 mm/s<sup>-1</sup> und 1 kHz bzw. 5 mm/s<sup>-1</sup> für einen Tropfenabstand von 10 μm. Gemessene Rauheitswerte für die korrespondierenden Tropfenabstände 10, 20, 30 und 40 μm mit den Temperaturen 25, 30, 40 und 50 °C.



**Abbildung 10.6:** Gemessene und rauschkorrigierte Raman-Spektren mit zirkularer, paralleler und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Laseranregung für gedruckte Schichten von P3HT und PIF8-TAA.



**Abbildung 10.7:** Gemessene Raman-Spektren ohne Korrektur mit zirkularer, paralleler und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Laseranregung für gedruckte Schichten von P3HT und PIF8-TAA.



**Abbildung 10.8:** Gemessene polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren für schleuderbeschichtetes PIF8-TAA mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm und P3HT mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm mit CB:TCB 1:2. Auftragung der Orientierung des Polarisators gegen das lokale Maxima der Photolumineszenzspektren für P3HT bei 680 nm und bei PIF8-TAA bei 526 nm.

## 10.2 Abkürzungsverzeichnis

[EMIM][FAP]	1-Ethyl-methylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
[EMIM][TFSI]	1-Ethyl-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>atomic force microscope</i> )
Ag	Silber
aoi	Einfallswinkel (engl. <i>angle of incidence</i> )
Ar	Argon
Au	Gold
bEG-OFET	Engl. <i>bottom-contact electrolyte-bottom-gated organic transistor</i>
BA	Benzylalkohol
BG-OFET	Engl. <i>bottom-contact bottom-gate organic transistor</i>
BN	Benzonitril
CB	Chlorbenzol
D	Dekan
DCB	Dichlorbenzol
DOD	Drop-on-Demand
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>density of states</i> )
DPP-DTT	Poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-b]thiophen)]
DS	Tropfenabstand (engl. <i>drop spacing</i> )
EDLT	elektrische Doppelschicht
EDLT	Elektrischer Doppelschichttransistor
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focused ion beam</i> )
FT-IR	Fourier-Transformation Infrarotspektroskopie
GIWAXS	Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering
HLP	Hildebrand-Löslichkeits-Parameter
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HSP	Engl. <i>Hansen-Solubility-Parameter</i>
IR	Infrarot
ITIC-2F	3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen
ITO	Indiumdotiertes Zinnoxid
KED	Kohäsionsenergiedichte
LUMO	Engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEMS	Engl. <i>microoptoelectromechanical systems</i>
MOSFET	Metal-Oxid-Silizium-Feldeffekttransistor
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OFET	organischer Feldeffekttransistor
Oh	Ohnesorge-Zahl
OH	Organischer Halbleiter
OLED	organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light emitting diode</i> )

---

OSZ	Organische Solarzelle
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
P3HT	Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PEN	Polyethylnaphthalat
PIF8-TAA	Poly[[2,4-dimethylphenyl)imino]-1,4-phenylene(6,12-dihydro-6,6,12,12-tetraoctylinden[1,2-b]fluorene-2,8-diyl)-1,4-phenylene]
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin]
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF-HFP	Poly(venyliden-fluorid-co-hexafluoropropylen)
Re	Reynolds-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
sEG-OFET	Engl. <i>bottom-contact electrolyte-side-gated organic transistor</i>
TCB	Trichlorbenzol
TFT	Dünnschichttransistor (engl. <i>thin film transistor</i> )
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar (engl. <i>visible</i> )
We	Weber-Zahl

## 10.3 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Strukturformel eines Ethenmoleküls. (b) Schamatische Darstellung der Atomorbitale von Kohlenstoff für die Ausbildung eines  $sp^2$ -Orbitals. (c) Ausbildung einer  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung im Ethenmolekül. .... 6
- Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Benzolmoleküls und seiner Bindungsorbitalen. Die blau dargestellten Orbitale entsprechen den  $\sigma$ -Orbitalbindungen des planaren Benzolrings. Die  $p_z$ -Orbitale (grau) bilden schwache  $\pi$ -Bindungen aus, die über das gesamte Molekül delokalisiert und als eine Elektronenwolke über und unter dem Benzolring abgebildet sind. .... 7
- Abbildung 2.3: (a) Optisch angeregte Übergänge eines organischen Moleküls. (b) Absorptions- und Fluoreszenzspektren eines organischen Moleküls mit eingetragenen elektronischen und vibronischen Übergängen, die lokale Maxima in den jeweiligen Spektren hervorrufen. Die spektrale Verschiebung von Absorption zur Fluoreszenz wird durch die Stoke-Verschiebung hervorgerufen. .... 8
- Abbildung 2.4: (a) Transport von Ladungsträgern in einem organischen Halbleiter via inter- und intramolekularer Übergänge zwischen lokalisierten Energiezuständen durch den *Hopping*-Prozess. .... 9
- Abbildung 2.5: (a) Schematische Darstellung eines *Bottom-Gate Bottom-Contact* Dünnschichttransistor. (b) Ladungsträgerkonzentrationsprofil in einem Transistorkanal. (c) Der leitfähige Kanal schnürt ein und ist nicht vollständig zwischen den zwei Elektroden ausgebildet, was als gesättigter Bereich bezeichnet wird. (d) Der lineare Bereich besitzt keinen eingeschnürten verkürzten leitfähigen Kanal. .... 10
- Abbildung 2.6: (a) Idealierte Darstellung eines organischen Halbleiters in einem Energieleveldiagramm. (b) Elektrochemisches Doping des Halbleiters durch Ladungsträgerakkumulation resultierend aus dem Feldeffekt des Gate-Potentials. (c) Ladungstransport der Loch-Ladungen von der Source- zu der Drain-Elektrode. .... 11
- Abbildung 2.7: (a) Beispiel einer  $I_D - V_D$  Kurve für einen organischen Halbleiter mit verschiedenen Gate-Spannungen. (b) Beispiel einer  $I_D - V_G$  Kurve in semilogarithmischen Auftragung für verschiedene Drain-Spannungen. Die  $I^{1/2} - V_G$  Kurve referenziert zu der rechten Achse, der Schnittpunkt mit der X-Achse bestimmt die Schwellspannung  $V_T$ . .... 13
- Abbildung 2.8: (a) Modell von elektrischen Doppelschichten an einer positiv geladenen Oberfläche. Dargestellt ist das Stern-Modell mit der inneren und äußeren Helmholtzschicht. Dabei bildet die innere Helmholtzschicht die Anionen, die direkt auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind. Die äußere Helmholtzschicht wird aus nicht spezifisch oberflächenadsorbierten Anionen gebildet, mit der auch die Diffusionsschicht beginnt. (b) Energiediagramm, welches den Potentialabfall an der Oberflächen- und der Elektroden-Elektrolyt-Schicht darstellt. .... 14
- Abbildung 2.9: Konfiguration der elektrischen Doppelschicht in einem Iono-Gel-Transistor mit seitlicher Gegenelektrode. .... 14
- Abbildung 2.10: Schematische Darstellung von einer *edge-on*, *face-on* und *end-on* molekularen kristallinen Anordnung eines organischen Polymers. Die Polymerketten liegen in lamellaren Ebenen vor, mit einer planaren Anordnung der aromatischen Monomereinheiten und Bereichen mit den Alkyl-Seitengruppen. Die Langachse des Polymers kann dabei parallel und die Kurzachse senkrecht (*edge-on*) oder parallel (*face-on*) zur Substratoberfläche verlaufen. <sup>108-110</sup> .... 15



Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines auf MEMS-Technologie basierende Viskosimeter mit einem Mikrofluidikkanal und einer Drucksensormatrix.....	18
Abbildung 3.2: (a) Schematische Darstellung des Kontaktwinkels $\theta$ einer Flüssigkeit auf einem Substrat nach Young mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_{lg}$ , der Oberflächenenergie des Substrates $\sigma_{sg}$ und der Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Substrat $\sigma_{sl}$ . Gemessene Kontaktwinkel auf einem Substrat für (b) Wasser, (c) Ethylenglykol und (d) Diodomethan. ....	19
Abbildung 3.3: Berechnete Weber-Zahl und Reynolds-Zahl für einen Dimatix-Druckkopf der theoretische Bereiche für optimale Verdruckbarkeit anzeigt. Zusätzlich sind die Werte für 1,2,4-TCB, DCB und CB eingetragen. <sup>139</sup> .....	21
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Marangoni-Effekts eines idealen Tropfens, bestehend aus einem Lösungsmittel auf einem Substrat und entsprechendem Kontaktwinkel. Die Temperaturverteilung innerhalb des Tropfens verursacht einen Oberflächenspannungsgradienten, der Lösungsmittel vom Rand in die Mitte transportiert, in einem linksdrehenden Volumenstrom.....	22
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Marangoni-Volumenstroms eines idealisierten Zweikomponentenlösungsmittelsystems. (a) Die zwei Lösungsmittel haben unterschiedliche Siedetemperaturen, was während der Trocknung zu einer lokalen Zusammensetzungsänderung führt und für einen Tropfenrand im Vergleich zur Tropfenmitte einen Konzentrationsgradient mit einer geringen Konzentration des niedersiedenden Lösungsmittels am Tropfenrand hervorruft. (b) Besitzt das niedersiedende Lösungsmittel eine niedrigere Oberflächenspannung als das hochsiedende Lösungsmittel, kommt es zu einem linksdrehenden Marangoni-Volumenstrom zur Mitte hin. (c) Besitzt das niedersiedende Lösungsmittel eine höhere Oberflächenspannung als das hochsiedende Lösungsmittel, kommt es zu einem rechtsdrehenden Marangoni-Volumenstrom und es formt sich ein <i>Coffee-Ring</i> .....	23
Abbildung 3.6: Schematische Illustration der vier Phasen in einem piezoelektrisch angetriebenen Druckkopf. (a) Der Piezo befindet sich in seinem Anfangszustand. (b) Der Piezo bewegt sich aus der Tintenkammer heraus und Tinte fließt vom Tintenreservoir nach. (c) Der Piezo bewegt sich in die Tintenkammer und erzeugt eine akustische Welle in der Flüssigkeit, welche die Tinte aus der Düsenöffnung drückt. (d) Der freie Tropfen wird geformt und dessen Ablösung wird durch die Bewegung des Piezo aus der Tintenkammer und dem resultierenden Unterdruck unterstützt.....	26
Abbildung 3.7: Foto eines DMP-2831 Druckers von Dimatix Fujifilm und einem Druckkopf mit Tintenreservoir.....	27
Abbildung 3.8: (a) Schematische Darstellung eines Druckkopfes mit 16 Düsen und einer nativen Auflösung von 254 $\mu\text{m}$ . (b) Änderung der Auflösung auf 180 $\mu\text{m}$ Tropfenabstand durch Änderung des Druckkopfwinkels. ....	28
Abbildung 3.9: (a) Schematische Darstellung der Konvertierung eines digitalen Druckmusters in ein (b) rasteraufgelöstes Druckbild mit sequentiellem Druck von Einzelbändern. ....	29
Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer Konvertierung eines digitalen Druckmusters in ein Druckbild für (a) ein nichtangepasstes Druckdesign und (b) ein angepasstes Druckdesign an das zugrundeliegende Druckraster.....	30
Abbildung 4.1: Chemische Strukturformel der in dieser Arbeit verwendeten organischen Moleküle und Polymere. ....	34
Abbildung 4.2: Schematische Darstellungen der in dieser Arbeit verwendeten Transistoraufbauten: (a) <i>Electrolyte Side-Gate Bottom-Contact</i> mit thermisch aufgedampften Goldkontakten auf	

	einem Glassubstrat und einer seitlichen Gate-Kontaktfläche mit einem Iono-Gel als Dielektrikum. (b) <i>Bottom-Gate Bottom-Contact</i> mit thermisch aufgedampfter Silberelektrode, Parylene C als lösungsmittelbeständiges Dielektrikum, thermisch aufgedampften Goldkontakten und (c) Iono-Gel als zusätzliches Dielektrikum. ....	39
Abbildung 5.1:	Graphische Darstellung der HSP-Sphären im dreidimensionalen Löslichkeitsraum (polar, dispers und Wasserstoffbrücken) der organischen Halbleiterpolymeren P3HT, PIF8-TAA, DPP-DTT und Superyellow, des organischen Halbleitermoleküls ITIC-2F und der Polymere PMMA und PS.....	41
Abbildung 5.2:	Übersicht von Viskositäten verschiedener aromatischer Lösungsmittel gegenüber der Temperatur. <sup>166</sup> .....	45
Abbildung 5.3:	Gemessene Viskosität von P3HT mit einer Konzentration von 0, 5, 10, 20 und 40 g/L in den jeweiligen Lösungsmitteln CB, DCB und 1,2,4-TCB bei den Temperaturen 25 °C und 45 °C einer Scherrate von (a) 500 000 s <sup>-1</sup> , (b) 5000 s <sup>-1</sup> und 100 000 s <sup>-1</sup> .....	46
Abbildung 5.4:	Gemessene Viskosität einer 8 g/L SuperYellow-Lösung in Toluol in Abhängigkeit von verschiedenen Scherraten. Die Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Messzellen auf Grund ihres technisch möglichen Messbereiches bestimmt.....	47
Abbildung 5.5:	Temperaturabhängige Oberflächenspannungen verschiedener aromatischer Lösungsmittel. <sup>167</sup> .....	49
Abbildung 5.6:	Berechnete Oberflächenspannungen aus der Hängenden-Tropfen-Messung und der jeweilig bestimmten Dichte der Tinte für (a) die Mischungen der reinen Lösungsmittel mit den Literaturwerten, (b) die Mischungen mit PMMA 150 g/L.....	51
Abbildung 5.7:	Berechnete Oberflächenspannungen aus der Hängenden-Tropfen-Messung und der jeweilig bestimmten Dichte der Tinte für die Mischungen von P3HT mit 20 g/L.....	52
Abbildung 5.8:	Berechnete Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil für verschiedene Substrate und Vorbehandlungen. ....	53
Abbildung 5.9:	Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit verschiedener Konzentration in CB, DCB und TCB auf (a) Glas, (b) PEN auf der vorbehandelten glatten Seite und (c) der rauen unbehandelten Seite. (d) Berechnete Oberflächenspannungen der korrespondierenden Tinten mit der Hängenden-Tropfen-Methode. ....	55
Abbildung 5.10:	Gemessene Kontaktwinkel (a) der reinen Lösungsmittelmischungen und (b) verschiedener Chargen der reinen Lösungsmittel auf einem hydrophoben Substrat. ....	56
Abbildung 5.11:	Vermessene gedruckte Einzeltropfen im Durchmesser von PMMA 150 g/L bei verschiedenen Temperaturen in (a) CB, (b) DCB, (c) TCB und (d) CB:TCB 3:1. ....	57
Abbildung 5.12:	Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile der gedruckten Einzeltropfen aus CB, DCB und TCB mit PMMA 150 g/L bei verschiedenen Substrattemperaturen.....	58
Abbildung 5.13:	Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile gedruckter Einzeltropfen PMMA 150 g/L bei verschiedenen Substrattemperaturen aus (a) CB:DCB, (b) CB:TCB und (c) DCB:TCB. ....	59
Abbildung 5.14:	(a) Literaturbekannte Werte für die Verdampfungsrate von CB, DCB und TCB in Abhängigkeit zur Temperatur. <sup>168</sup> (b) Quotient der Verdampfungsraten der verschiedenen Lösungsmittel. (c) Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile der gedruckten Einzeltropfen PMMA 150 g/L mit den berechneten Verdampfungsraten bei entsprechenden Substrattemperaturen der einzelnen Lösungsmittel. ....	60

- Abbildung 5.15: Berechnete Differenz zwischen der Randüberhöhung und dem mittleren Plateau der Höhenprofile der gedruckten Einzeltropfen PMMA 150 g/L in Abhängigkeit linearer Kombinationen einzelner Verdampfungsraten der Lösungsmittelmischungen bei variierender Substrattemperatur für (a) CB:DCB, (b) CB:TCB und (c) DCB:TCB. ....62
- Abbildung 5.16: Schematische Darstellung eines einzelnen Tropfens mit (a) einem idealisierten Zweilösungsmittelsystem. (b) Schematische Darstellung der lokalen Zusammensetzung für einen CB:TCB Tropfen bei fortschreitender Trocknung und deren Einfluss auf die einzelnen Verdampfungsraten am Rand und im Inneren des Tropfens. (c) Schematische Darstellung der lokalen Oberflächenspannungsänderung bei CB:TCB und einem Marangoni-Materialfluss vom Tropfeninneren zum Tropfenrand auf Grund des Oberflächengradienten.....63
- Abbildung 5.17: Gemessene Viskosität einer 1,4- : 1,2-Dichlorbenzol 2:1 Lösung in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen. Der rote Bereich markiert den Messbereich, bei dem die Lösung bereits verfestigt war.....65
- Abbildung 5.18: Kreuzpolarisierte Mikroskopaufnahmen gedruckter halbleitenden Polymerfilme mit einem CB:TCB-Verhältnis von 1:0.22 (a) Poly[[[(2,4-dimethylphenyl)imino]-1,4-phenylen(6,12-dihydro-6,6,12,12-tetraoctylindeno[1,2-b]fluoren-2,8-diyl)-1,4-phenylen] (PIF8-TAA mit 20 g·L<sup>-1</sup>, Merck) (b) Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl}{3-fluor-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophendiyl}) (PTB7 mit 20 g·L<sup>-1</sup>, 1-Materialien) und (c) SPB-02T (lichtemittierendes Polymer „*SuperBlue*“ mit 10 g·L<sup>-1</sup>, Merck). ....66
- Abbildung 5.19: (a,b) Licht- und (e)-f) Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von gedruckten PTAA Fasern (20 g/L, CB:TCB 1:0.22, 30°C Substrattemperatur, 2 Düsen, 20 µm) auf einem Siliziumwafer.....67
- Abbildung 6.1: (a) Schematische Darstellung des Druckprozesses mit sequentieller Abscheidung von Einzelbändern in Druckkopfrichtung, Kristallisation von 1,3,5-TCB entlang der Druckrichtung (b) unter Bildung von P3HT-Fasern mit Migration der Trockenzone. (c) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der ausgerichteten P3HT-Fasern.<sup>202</sup> .....72
- Abbildung 6.2: (a) Polarisationsaufnahme eines 25\*25 mm großen Glassubrates mit gedruckten Fasern in Druckrichtung (gestrichelter Pfeil). (b-d) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Druckstartes, Faserbildung und Faserwachstum. (e) Polarisationsaufnahme um 45° gedreht zu den Aufnahmepolarisatoren. (f) Bildaufnahme des Substrates ohne Polarisator .....73
- Abbildung 6.3: Bilder mit Polarisator von bedruckten P3HT-Fasern auf Glas (a, c-e) und PEN-Folie (b) mit unterschiedlichen Druckrichtungen, gekennzeichnet durch die gestrichelten Pfeile. Durchgängige Pfeile zeigen die Ausrichtung des Polarisators an.<sup>202</sup> .....74
- Abbildung 6.4: Mikroskopaufnahmen von gedruckten P3HT-Filmen mit unterschiedlicher 1,3,5-TCB-Konzentration auf Siliziumwafern mit CB:TCB (a) 1:0, (b) 1:0.07, (c) 1:0.11 und (d) 1:0.22. Die Insets sind die Fourier-Transformation des entsprechenden Bildes.<sup>202</sup> .....75
- Abbildung 6.5: Absorptionsspektren, aufgenommen mit polarisierter Lichtquelle parallel und senkrecht zur Druckrichtung (Faserrichtung) mit unterschiedlichen Verhältnissen von CB:TCB (a) 1:0.22, (b) 1:0.11, (c) 1:0.07 und (d) 1:0. (d) Stellt eine isotrope P3HT-Schicht dar, ohne Kristallisationsmittel. Die Insets zeigen Mikroskopaufnahmen der entsprechenden Schichten.<sup>202</sup> .....76
- Abbildung 6.6: (a) Normierte Absorptionsspektren von parallel zur Druckrichtung polarisiertem Licht. Normierte Absorptionsspektren mit parallel und senkrecht zur Druckrichtung

- polarisiertem Licht im Verhältnis CB:TCB (b) 1:0.11 und (c) 1:0.22. Der gestrichelte Pfeil zeigt die Veränderung der niederenergetischen Absorptionsschulter an.<sup>202</sup> ..... 77
- Abbildung 6.7: Gemessene relative Transmissionsspektren eines gedruckten (a) P3HT-Faserfilms auf einem Siliziumsubstrat und (b) einer einzelnen P3HT-Faser auf Silizium, gemessen nahe dem normalen Einfallswinkel ( $7^\circ$ ) mit p-polarisiertem Licht. In beiden Fällen wurden IR-Spektren für die parallele (schwarz) und senkrechte (rot) Ausrichtung der Polymerfasern, in Bezug auf die Polarisation des Lichts, gemessen. Zum Vergleich sind die relativen Unterschiede (parallel geteilt durch senkrecht) grün dargestellt.<sup>202</sup> ..... 78
- Abbildung 6.8: (a) Schema der Messanordnung. Der Einfallswinkel ( $\alpha_{oi}$ ) wird zwischen  $7^\circ$  und  $60^\circ$  verändert und die Polarisation des Lichts wird durch die roten Pfeile angezeigt. (b,c) Experimentelle relative Transmissionsspektren eines gedruckten P3HT-Faserfilms, gemessen nahe dem normalen Einfallswinkel ( $7^\circ$ ) mit p-polarisiertem Licht. Die parallele (blau) und senkrechte (rote) Ausrichtung der Polymerfasern in Bezug auf die Polarisation des Lichts wurde durch Drehen der Probe um  $90^\circ$ , wie im Schema links dargestellt, erreicht. Zum Vergleich ist ein Spektrum einer isotropen Dünnschicht von P3HT ( $\alpha_{oi} 7^\circ$ ) in schwarz dargestellt. (d) Transmissionsspektren eines gedruckten P3HT-Faserfilms, gemessen bei normalem Einfall ( $7^\circ$ ) und einem Neigungswinkel von  $60^\circ$  mit p-polarisiertem Licht. Die parallele (schwarz) und senkrechte (orange) Ausrichtung der Polymerfasern in Bezug auf die Polarisation des Lichts, wurde durch Drehen der Probe um  $90^\circ$  erreicht. Zum Vergleich sind die relativen Unterschiede ( $60^\circ$  geteilt durch  $7^\circ$ ) blau dargestellt.<sup>202</sup> ..... 79
- Abbildung 6.9: GIWAXS-Mustern von P3HT-Schichten, (a) gedruckt aus CB, und (b) Darstellung der *Edge-on* Polymerorientierung; P3HT-Fasern gedruckt aus der Tinte CB:TCB 1:0.22, gemessen (c) parallel und (e) senkrecht zur Druckrichtung/Faserrichtung; (d) und (f) Darstellung der aus der Mischung CB:TCB 1:0.22 erhaltenen P3HT-Röhren-Struktur. Die Reflexionen in den Mustern werden durch die Miller-Indizes indiziert, die auch in den Abbildungen verwendet werden. Der graue Stab in den Zeichnungen zeigt den Hohlraum nach der 1,3,5-TCB-Entfernung an. Sterne in Abbildung (f) in *hkl*:010-Reflexionen zeigen die beobachteten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die (\*) parallel oder (\*\*) senkrecht zur Röntgenstrahlrichtung verlaufen.<sup>202</sup> ..... 81
- Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der GIWAXS-Messungen (a) parallel und (b) senkrecht zu den gedruckten P3HT-Faserschichten..... 82
- Abbildung 6.11: *In- und Out-of-Plane*-Integrationen der GIWAXS-Muster in Abbildung 6.9. Die Reflexionen werden durch Miller-Indizes zugeordnet.<sup>202</sup> ..... 83
- Abbildung 6.12: AFM-Aufnahmen von *Shish-Kebab*-ähnlichen Fasern einer gedruckten Schicht aus CB:TCB 1:0.22, die sich zwischen den Faserbündeln befinden (Kasten in Abbildung 6.13). (a,b) Höhenprofilaufnahmen und (c,d) das entsprechende Phasenbild für einen höheren Kontrast. (e) Höhenprofilaufnahme einer Referenzschicht von P3HT aus CB (f) mit entsprechendem Phasenbild.<sup>202</sup> ..... 84
- Abbildung 6.13: (a,b) REM-Aufnahmen von gedruckten P3HT-Fasern auf ITO-beschichteten Glassubstraten. Der schwarze Kasten zeigt die Stelle, an der die AFM-Aufnahme gemacht wurde (Abbildung 6.12). (c-f) Querschnittaufnahmen nach einem FIB-Schnitt. Die Höhe dieser Fasern übersteigt die Möglichkeiten von AFM-Aufnahmen. (g) Querschnittaufnahme nach einem FIB-Schnitt. Die Fasern wurden zur besseren Visualisierung farbig markiert.<sup>202</sup> ..... 85
- Abbildung 6.14: (a) Schematischer Aufbau der bEG OFETs mit gedruckten P3HT-Fasern. (b,c) Mikroskopische Bilder der aktiven Schicht, die aus CB:TCB 1:0.22 entweder (b) senkrecht oder (c) parallel zur Stromrichtung gedruckt wurden. Gedrucktes und

- schleuderbeschichtetes P3HT aus CB dient als isotrope Referenz ohne Fasern. (d) Mittlere Transfer-Kurven der bEG-OFETs ( $V_d = -0,05$  V), normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 470$   $\mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 50$  oder  $20$   $\mu\text{m}$ . (e) Mittlere lineare Mobilität der entsprechenden Transistoren (ab 10 Bauteilen mit  $L = 20$   $\mu\text{m}$  oder  $L = 50$   $\mu\text{m}$  bei  $V_d = -0,05$  V mit  $C = 7$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), abhängig von der Gatespannung  $V_g$ . (f) Lineare Mobilität, gemittelt von  $V_g = -2$  V bis  $-1$  V.<sup>202</sup> .....87
- Abbildung 6.15: (a) Mittlere Transfer-Kurven der *Elektrolyt-Bottom-Gate* OFETs ( $V_d = 1,5$  V) normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 470$   $\mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 50$  oder  $20$   $\mu\text{m}$ . (b) Mittlere Sättigungsmobilitäten der entsprechenden Transistoren (aus 10 Bauteilen mit  $L = 20$   $\mu\text{m}$  oder  $L = 50$   $\mu\text{m}$  bei  $V_d = -1,5$  V mit  $C = 7$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), abhängig von der Gatespannung  $V_g$ . (c) Sättigungsbeweglichkeit, gemittelt von  $V_g = -2$  V bis  $-1$  V. (d,e) Output-Charakteristik für bEG-OFETs mit den (d) gedruckten isotropen und (e) gedruckten Fasern senkrecht zur Stromrichtung. Sättigung und lineare Regime werden angezeigt.<sup>202</sup> .....89
- Abbildung 6.16: (a) Schematischer Aufbau der *Bottom-Gate* OFETs mit gedruckten P3HT-Fasern. Schematische Seitenansicht einer mit P3HT-Bündeln bedeckten Elektrode (entweder parallel oder senkrecht zur Stromrichtung) mit einem Netzwerk aus kleinen Einzelfasern dazwischen. (b) Mittlere Transfer-Kurven ( $V_d = -5$  V) normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 470$   $\mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 50$  oder  $20$   $\mu\text{m}$ . (c) Mittlere lineare Mobilitäten der entsprechenden Transistoren (aus 15 Bauteilen mit  $L = 20$   $\mu\text{m}$  oder  $L = 50$   $\mu\text{m}$  bei  $V_d = 2$  V oder  $V_d = 5$  V unter Verwendung der für jede Probe bestimmten Kapazität,  $C \approx 10$  nF/cm<sup>2</sup>), abhängig von der Gatespannung  $V_g$ . (d) Lineare Mobilität, gemittelt von  $V_g = 30$  V bis  $15$  V.<sup>202</sup> .....90
- Abbildung 6.17: Output-Eigenschaften der *Bottom-Gate* OFETs mit gedruckten P3HT-Fasern (CB:TCB 1:0.22) (a) parallel und (b) senkrecht zur Stromrichtung, (c) die isotrop gedruckten und (d) schleuderbeschichteten Filme.  $W = 470$   $\mu\text{m}$ ,  $L = 50$   $\mu\text{m}$ .<sup>202</sup> .....91
- Abbildung 6.18: (a) Schematischer Aufbau der *Electrolyte-Side-Gated* OFET mit gedruckten P3HT-Fasern. (b,c) Mikroskopische Bilder der aktiven Schicht, die aus CB:TCB 1:0.22 entweder (b) parallel oder (c) senkrecht zur Stromrichtung gedruckt werden. Gedrucktes P3HT aus CB dient als isotrope Referenz. (d,e,f) Gemittelte Transfer-Kurven der sEG-OFETs (aus 4 Bauteilen,  $V_d = -2$  V, Sweep-Rate von  $100$  mV·s<sup>-1</sup>,  $C = 3,4$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) normiert auf das Verhältnis von Kanalbreite  $W = 4000$   $\mu\text{m}$  zu Kanallänge  $L = 20$   $\mu\text{m}$ , die schattierten Bereiche zeigen die Fehlerbereich an.<sup>202</sup> .....92
- Abbildung 7.1: (a, oben) Foto von einer P3HT-Schicht mit Fasern in Druckrichtung mit CB:TCB 1:0.22 auf Glas und (unten) eine Mikroskopaufnahme der Fasern. (b) Schematische Darstellung der flächig gedruckter Fasern. (c) Schematische Darstellung des Einzel-Linien-Druckprozesses. (d, oben) Foto gedruckter Linien von P3HT auf Glas, (Mitte) Mikroskopaufnahme einer Linie mit P3HT-Fasern mit Orientierung in Druckkopfrichtung und (unten) Mikroskopaufnahme mit gekreuzten Polarisatoren.....95
- Abbildung 7.2: (a) Schematische Darstellung der möglichen Prozessparameter für P3HT, PIF8-TAA, Verhältnis und Konzentration von CB zu TCB, Auflösung, Druckgeschwindigkeit und Substrattemperatur. (b,d) Foto eines bedruckten 25\*25 mm Glassubstrates unter UV-Belichtung mit PIF8-TAA und P3HT. (c,e) Linker Teiles des Fotos entspricht der Hellfeldaufnahme, der rechte Teil zeigt die Mikroskopaufnahme einer gedruckten PIF8-TAA und P3HT Linie mit gekreuzten Polarisatoren, deren Orientierungen durch die Pfeile angezeigt werden.....96
- Abbildung 7.3: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen bei  $25$  °C für P3HT und einem Tropfenabstand von  $10$   $\mu\text{m}$  mit (a)

- 1 kHz bzw.  $5\text{ mms}^{-1}$  und (b) 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$ . Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  für (c) 1 kHz und (d) 5 kHz..... 98
- Abbildung 7.4: Repräsentative Höhenprofile von gedruckten P3HT-Linien mit einem Tropfenabstand von  $10\text{ }\mu\text{m}$  mit verschiedenen TCB-Konzentrationen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit (a) 1 kHz bzw.  $5\text{ mms}^{-1}$  und (c) 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$ . (b,d) Berechnete Flächen unter den Höhenprofilen von jeweils (a) und (b). ..... 99
- Abbildung 7.5: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  für PIF8-TAA und einem Tropfenabstand von  $10\text{ }\mu\text{m}$  mit (a) 1 kHz bzw.  $5\text{ mms}^{-1}$  und (b) 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$ . Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  für (c) 1 kHz und (d) 5 kHz..... 101
- Abbildung 7.6: Repräsentative Höhenprofile von gedruckten PIF8-TAA Linien mit einem Tropfenabstand von  $10\text{ }\mu\text{m}$  und verschiedenen TCB-Konzentrationen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit (a) 1 kHz bzw.  $5\text{ mms}^{-1}$  und (c) 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$ . (b,d) Berechnete Flächen unter den Höhenprofilen von jeweils (a) und (b). ..... 102
- Abbildung 7.7: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen CB:TCB und korrespondierenden repräsentativen Höhenprofilenaufnahmen bei einer Substrattemperatur von (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (d)  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  für P3HT und einem Tropfenabstand von  $10\text{ }\mu\text{m}$  mit 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$ . (e) Höhenprofile der Rauheitswerte der verschiedenen TCB-Konzentrationen (links) Substrattemperaturen (Mitte) und den korrespondierenden berechneten Flächen unter den Höhenprofilen (rechts).....104
- Abbildung 7.8: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene TCB-Konzentrationen CB:TCB mit korrespondierenden repräsentativen Höhenprofilenaufnahmen mit der Substrattemperatur (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (d)  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  für PIF8-TAA und einem Tropfenabstand von  $10\text{ }\mu\text{m}$  mit 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$ . (e) Höhenprofile der Rauheitswerte der verschiedenen TCB-Konzentrationen (links), Substrattemperaturen (Mitte) und den korrespondierenden berechneten Flächen unter den Höhenprofilen (rechts). ..... 106
- Abbildung 7.9: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren von verschiedenen Auflösungen für P3HT CB:TCB 1:2 mit 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$  (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (b)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  für (c)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (d)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ..... 107
- Abbildung 7.10: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Auflösungen von P3HT CB:TCB 1:2 mit 1 kHz bzw.  $5\text{ mms}^{-1}$  (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (b)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei (c)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (d)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. .... 108
- Abbildung 7.11: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Auflösungen von PIF8-TAA CB:TCB 1:2 mit 5 kHz bzw.  $25\text{ mms}^{-1}$  (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (c)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei (d)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (e)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (f)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. .... 109
- Abbildung 7.12: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Auflösungen von PIF8-TAA CB:TCB 1:2 mit 1 kHz bzw.  $5\text{ mms}^{-1}$  (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (c)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Rauheitswerte für verschiedene Auflösungen und TCB-Konzentrationen bei (d)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (e)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (f)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. .... 110
- Abbildung 7.13: (oben) Mikroskopaufnahme der vermessenen Probe (unten) mit korrespondierendem Raman-Spektrum mit zirkularer, paralleler und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Anregungsquelle von P3HT und PIF8-TAA gedruckter Schichten mit

<p>einem Tropfenabstand von 10 <math>\mu\text{m}</math>, einer Substrattemperatur von 25 <math>^{\circ}\text{C}</math>, einer Druckgeschwindigkeit von 25 <math>\text{mms}^{-1}</math> und einer Konzentration von CB:TCB (a,c) 1:2, (b,d) 1:0 als Referenz.....</p>	111
<p>Abbildung 7.14: Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.....</p>	113
<p>Abbildung 7.15: Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für PIF8-TAA CB:TCB (a) 1:2, (b) 1:1, (c) 2:1 und (d) 3:1 für 10 <math>\mu\text{m}</math> Tropfenabstand bei 25 <math>^{\circ}\text{C}</math> Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 25 <math>\text{mms}^{-1}</math> und der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren. ....</p>	114
<p>Abbildung 7.16: Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.....</p>	115
<p>Abbildung 7.17: Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für PIF8-TAA CB:TCB (a) 3:1, (b) 1:1, (c) 2:1 und (d) 1:2 für 10 <math>\mu\text{m}</math> Tropfenabstand bei 25 <math>^{\circ}\text{C}</math> Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 5 <math>\text{mms}^{-1}</math> und der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren. ....</p>	116
<p>Abbildung 7.18: Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses von Signalintensitäten mit paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.....</p>	117
<p>Abbildung 7.19: (a) Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für P3HT CB:TCB (a) 1:2, (b) 2:1, (c) 1:1 und (d) 3:1 für 10 <math>\mu\text{m}</math> Tropfenabstand bei 25 <math>^{\circ}\text{C}</math> Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 25 <math>\text{mms}^{-1}</math> und der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren. ....</p>	117
<p>Abbildung 7.20: (a) Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum.....</p>	118
<p>Abbildung 7.21: Mikroskopaufnahme des gekennzeichneten Messbereiches (oben) mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung (unten) für P3HT CB:TCB (a) 1:2, (b) 2:1, (c) 1:1 und (d) 3:1 für 10 <math>\mu\text{m}</math> Tropfenabstand bei 25 <math>^{\circ}\text{C}</math> Substrattemperatur mit einer Druckgeschwindigkeit von 5 <math>\text{mms}^{-1}</math> mit der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren. ....</p>	118

- Abbildung 7.22: (a) Boxplot der statistischen Auswertung des Verhältnisses der Signalintensitäten von paralleler und senkrechter Anregungsquelle. Die Box schließt alle Werte von 25 % bis 75 % ein, der Boxstrich entspricht dem Mittel, der Punkt dem Medianwert, die Fehlerbalken kennzeichnen den Bereich von 5 bis 95 %, die Dreiecke jeweils das Minimum und Maximum. Mikroskopaufnahmen des gekennzeichneten Messbereiches mit Intensitätsverteilung der zirkularpolarisierten Messung für P3HT CB:TCB 1:2 mit mikroskaligen Fasern (b) Schleuderbeschichtung (c) mit einer Druckgeschwindigkeit von  $25 \text{ mms}^{-1}$  für  $10 \mu\text{m}$  Tropfenabstand bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur mit der korrespondierenden logarithmischen Heatmap der Signalintensitätsverhältnisse von parallel zu senkrecht vermessenen Raman-Spektren. .... 119
- Abbildung 7.23: (a,b) Mikroskopaufnahmen einer gedruckten P3HT Linie mit  $10 \mu\text{m}$  Tropfenabstand, CB:TCB 1:2, einer Druckgeschwindigkeit von  $25 \text{ mms}^{-1}$  und  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur mit und ohne gekreuzten Polarisatoren. (c,d) Mikroskopaufnahmen einer gedruckten PIF8-TAA Linie mit  $10 \mu\text{m}$  Tropfenabstand, CB:TCB 1:2, einer Druckgeschwindigkeit von  $25 \text{ mms}^{-1}$  und  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur mit und ohne gekreuzten Polarisatoren. Gemessene polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren für (e) P3HT mit einer Anregungswellenlänge von  $532 \text{ nm}$  und (f) PIF8-TAA mit einer Anregungswellenlänge von  $355 \text{ nm}$ . (g,h) Auftragung der Orientierung des Polarisators gegen das lokale Maxima der Photolumineszenzspektren für P3HT bei  $680 \text{ nm}$  und bei PIF8-TAA bei  $526 \text{ nm}$ . .... 121
- Abbildung 7.24: Gemessene polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren für (a) PIF8-TAA mit einer Anregungswellenlänge von  $355 \text{ nm}$  und (b) P3HT mit einer Anregungswellenlänge von  $532 \text{ nm}$  gedruckt mit  $25 \text{ mms}^{-1}$ , bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur ohne TCB. (g,h) Auftragung der Orientierung des Polarisators gegen die lokalen Maxima der Photolumineszenzspektren für P3HT bei  $680 \text{ nm}$  und bei PIF8-TAA bei  $526 \text{ nm}$ . .... 122
- Abbildung 9.1: Viskosität über der Temperatur für die homologe Reihe der primären Alkohole von Methanol bis Decanol. .... 142
- Abbildung 9.2: Viskosität über der Temperatur für verschiedene organische Lösungsmittel.<sup>166</sup> ..... 142
- Abbildung 9.3: Viskosität über der Temperatur für verschiedene organische Lösungsmittel.<sup>166</sup> ..... 143
- Abbildung 9.4: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Konzentration von CB:TCB für P3HT mit  $5 \text{ kHz}$  bzw.  $25 \text{ mms}^{-1}$  und  $1 \text{ kHz}$  bzw.  $5 \text{ mms}^{-1}$  für einen Tropfenabstand von  $10 \mu\text{m}$ . Gemessene Rauheitswerte für die korrespondierenden Tropfenabstände  $10, 20, 30$  und  $40 \mu\text{m}$  mit den Temperaturen  $25, 30, 40$  und  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 145
- Abbildung 9.5: Mikroskopaufnahmen mit und ohne gekreuzte Polarisatoren für verschiedene Konzentration von CB:TCB für PIF8-TAA mit  $5 \text{ kHz}$  bzw.  $25 \text{ mms}^{-1}$  und  $1 \text{ kHz}$  bzw.  $5 \text{ mms}^{-1}$  für einen Tropfenabstand von  $10 \mu\text{m}$ . Gemessene Rauheitswerte für die korrespondierenden Tropfenabstände  $10, 20, 30$  und  $40 \mu\text{m}$  mit den Temperaturen  $25, 30, 40$  und  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 146
- Abbildung 9.6: Gemessene und rauschkorrigierte Raman-Spektren mit zirkularer, paralleler und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Laseranregung für gedruckte Schichten von P3HT und PIF8-TAA. .... 147
- Abbildung 9.7: Gemessene Raman-Spektren ohne Korrektur mit zirkularer, paralleler und senkrecht zur Druckrichtung polarisierter Laseranregung für gedruckte Schichten von P3HT und PIF8-TAA. .... 148



Abbildung 9.8: Gemessene polarisationsabhängige Photolumineszenzspektren für schleuderbeschichtetes PIF8-TAA mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm und P3HT mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm mit CB:TCB 1:2. Auftragung der Orientierung des Polarisators gegen das lokalen Maxima der Photolumineszenzspektren für P3HT bei 680 nm und bei PIF8-TAA bei 526 nm. .... 149

## 10.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1: Löslichkeitstabelle verschiedener organischer Materialien mit den aufgeführten Lösungsmitteln, „0“ und „1“ stehen repräsentativ für unlöslich oder löslich und wurden nach visuellen Kriterien bei einer Konzentration von jeweils 2.5 g/L festgelegt.....	42
Tabelle 5.2: Berechnete HSP-Koordinaten der verschiedenen organischen Materialien. ....	43
Tabelle 5.3: Löslichkeitsergebnisse von P3HT, PIF8-TAA und DPP-DDT mit graduellen Mischungen aus einem guten Lösungsmittel und einem Lösungsmittel, das die jeweiligen Materialien nicht löst; „0“ steht repräsentativ für unlöslich, „1“ für löslich und wurden nach visuellen Kriterien bei einer Konzentration von jeweils 2.5 g/L festgelegt. ....	44
Tabelle 5.4: Berechnete HSP-Koordinaten für P3HT, PIF8-TAA und DPP-DDT mit den graduellen Lösungsmittelmischungen. ....	44
Tabelle 5.5: Gemessene Dichten für P3HT mit verschiedenen Konzentrationen in CB, DCB und TCB. .	50
Tabelle 5.6: Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit variierender Konzentration in CB auf verschiedenen Substraten. ....	53
Tabelle 5.7: Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit variierender Konzentration in DCB auf verschiedenen Substraten. ....	54
Tabelle 5.8: Gemessene Kontaktwinkel von P3HT mit variierender Konzentration in TCB auf verschiedenen Substraten. ....	54
Tabelle 6.1: Lineare Mobilität ( $\mu_{lin}$ ), gesättigte Mobilität ( $\mu_{sat}$ ) und an/aus Verhältnis ( $I_{on} / I_{off}$ ) für die <i>Electrolyte-Bottom-Gated</i> OFETs von Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15. <sup>202</sup> .....	88
Tabelle 9.1: Literaturbekannte HSP-Werte mit Index-Nummer und den Koordinaten im Entsprechenden HSP-Raum mit $\delta_D$ dispersem Anteil, $\delta_P$ polarem Anteil und $\delta_H$ Wasserstoffbrücken-Anteil. <sup>220</sup> .....	143
Tabelle 9.2: Gemessene Dichten für die Tinten von P3HT mit 20 g/L, PMMA mit 150 g/L und den reinen Lösungsmittelmischungen aus CB, DCB und TCB. ....	144

## 10.5 Publikationsliste

### Wissenschaftliche Publikationen:

Merklein L.; Daume, D.; Braig, F.; Schliske, S.; **Rödlmeier, T.**; Mink, M.; Kourkoulos, D.; Ulber, M.; Di Biase, M.; Meerholz, K.; Hernandez-Sosa, G.; Lemmer, U.; Sauer, H.; Dörsam, E.; Scharfer, P.; Schabel, W. Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination, *Colloids and Interfaces*, **2019**, 3 (1), 32. <https://doi.org/10.3390/colloids3010032>

Pietsch, M.; **Rödlmeier, T.**; Schliske, S.; Zimmermann, J.; Romero-Nieto, C.; Hernandez-Sosa, G. Inkjet-printed polymer-based electrochromic and electrofluorochromic dual-mode displays, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7 (23), 7121-7127. <https://doi.org/10.1039/C9TC01344J>

Schliske, S.; Matthies, F.; Busko, D.; Strobel, N.; **Rödlmeier, T.**; Lemmer, U.; Paetzold, U.; Hernandez-Sosa, G.; Klampaftis, E.; Richards, B. Design and Color Flexibility for Inkjet-Printed Perovskite Photovoltaics, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 2 (1), 764-769. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaem.8b01829>

Inzelberg, L.; Pur, M.; Schliske, S.; **Rödlmeier, T.**; Granoviter, O.; Rand, D.; Steinberg, S.; Hernandez-Sosa, G.; Hanein, Y.; Printed facial skin electrode as sensors of emotional affect, *Flex. Print. Electron.*, **2018**, 3 (4), 045001. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aae252>

Schliske, S.; Held, M.; **Rödlmeier, T.**; Menghi, S.; Fuchs, K.; Ruscello, M.; Morfa, A.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Substrate-Independent Surface Energy Tuning via Siloxane Treatment for Printed Electronics, *Langmuir*, **2018**, 34 (21), 5964-5970. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00304>

Strobel, N.; Seiberlich, M.; **Rödlmeier, T.**; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Non-Fullerene-Based Printed Organic Photodiodes with High Responsivity and Megahertz Detection Speed, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10 (49), 42733-42739. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16018>

Koppitz, M.; Wegner, E.; **Rödlmeier, T.**; Colsmann, A.; Hot-presses hybrid electrodes comprising silver nanowires and conductive polymers for mechanically robust and all-doctor-bladed semitransparent organic solar cells, *Energy Technol.*, **2018**, 6 (7), 1275-1282. <https://doi.org/10.1002/ente.201700960>

Eckstein, R.; Strobel, N.; **Rödlmeier, T.**; Glaser, K.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Fully Digitally Printed Image Sensor Based on Organic Photodiodes, *Adv. Optic. Mater.*, **2018**, 6 (5), 1701108. <https://doi.org/10.1002/adom.201701108>

Zimmermann, J.; Porcarelli, L.; **Rödlmeier, T.**; Sanchez-Sanchez, A.; Mecerreyes, D.; Hernandez-Sosa, G. Fully Printed Light-Emitting Electrochemical Cells Utilizing Biocompatible Materials, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28 (24), 1705795. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705795>

**Rödlmeier, T.**; Marszalek, T.; Held, M.; Beck, S.; Müller, C.; Eckstein, R.; Morfa, A.; Lovrincic, R.; Pucci, A.; Lemmer, U.; Zaumseil, J.; Pisula, W.; Hernandez-Sosa, G. Controlled Molecular Orientation of Inkjet Printed Semiconducting Polymer Fibers by Crystallization Agent, *Chem. Mater*, **2017**, 29 (23), 10150-10158. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03948>

Zakharko, Y.; Held, M.; Grad, A.; **Rödlmeier, T.**; Eckstein, R.; Hernandez-Sosa, G.; Hähnlein, B.; Pezoldt, J.; Zaumseil, J. Multispectral electroluminescence enhancement of single-walled carbon nanotubes

coupled to periodic nanodisk arrays, *Opt. Express*, **2017**, 25 (15), 18092-18106. <https://doi.org/10.1364/OE.25.018092>

Morfa, A.; **Rödlmeier, T.**; Jürgensen, N.; Stolz, S.; Hernandez-Sosa, G. Comparison of biodegradable substrates for printed electronic devices, *Cellulose*, **2016**, 23 (16), 3809-3817. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1049-0>

Zakharko, Y.; Held, M.; Graf, A.; **Rödlmeier, T.**; Eckstein, R.; Hernandez-Sosa, G.; Hähnlein, B.; Pezoldt, J.; Zaumseil, J. Surface-Lattice Resonance of Enhanced and Directional Electroluminescence at High Current Densities, *ACS Photonics*, **2016**, 3 (12), 2225-2230. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00491>

Eckstein, R.; Alt, M.; **Rödlmeier, T.**; Scharfer, P.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Digitally Printed Dewetting Patterns for Self-Organized Microelectronics, *Adv. Mater.* **2016**, 28 (35), 7708-7715. <https://doi.org/10.1002/adma.201602082>

Alt, M.; Jesper, M.; Schinke, J.; Hillebrandt, S.; Reiser, P.; **Rödlmeier, T.**; Angelova, I.; Deing, K.; Glaser, T.; Mankel, E.; Jaegermann, W.; Pucci, A.; Lemmer, U.; Bunz, U.; Kowalsky, W.; Hernandez-Sosa, G.; Lovrincic, R.; Hamburger, M. The Swiss-Army-Knife Self-Assembled Monolayer: Improving Electron Injection, Stability, and Wettability of Metal Electrodes with One-Minute Process, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26 (18), 3172-3178. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505386>

Sankaran, S.; Glaser, K.; Gärtner, S.; **Rödlmeier, T.**; Sudau, K.; Hernandez-Sosa, G.; Colsmann, A. Fabrication of polymer solar cells from organic nanoparticle dispersion by doctor blading or ink-jet printing, *Organic Electronics* **2016**, 28, 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.10.011>

Stolz, S.; Petzoldt, M.; Notadiya, N.; **Rödlmeier, T.**; Eckstein, R.; Freudenberg, J.; Bunz, U.; Lemmer, U.; Mankel, E.; Hamburger, M.; Hernandez-Sosa, G. One-step additive crosslinking of conjugated polyelectrolyte interface: Improving lifetime and performance of solution-processed OLEDs, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4 (47), 11150-11156. <https://doi.org/10.1039/C6TC04417D>

Eckstein, R.; **Rödlmeier, T.**; Glaser, T.; Valouch, S.; Mauer, R.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Aerosol-Jet printed Flexible Organic Photodiodes: Semi-Transparent, Color Neutral, and Highly Efficient, *Adv. Electron. Mater.* **2015**, 1 (8), 1500101. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500101>

## Von Firmen lizenzierte Erfindungsmeldungen:

Morfa, A.J., **Rödlmeier, T.**, Stolz, S., Hernandez-Sosa, G., Erfindungsmeldung im Bereich Tintenformulierung für Elektrodenmaterialien für gedruckte Elektronik. **2016**

Morfa, A.J., **Rödlmeier, T.**, Hernandez-Sosa, G., Erfindungsmeldung im Bereich Substratvorbehandlung für gedruckte Elektronik. **2016**

**Rödlmeier, T.**, Morfa, A.J., Eckstein, R., Hernandez-Sosa, G., Erfindungsmeldung im Bereich Tintenformulierung für organische Halbleiter. **2017**

## 10.6 Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich den Personen Danken, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben. Diese wissenschaftliche Reise am InnovationLab war für mich einer der schönsten und wichtigsten Zeit in meinem bisherigen Leben. Das interdisziplinäre Arbeit und Forschen mit solch großartigen Menschen, war jeden Tag eine Freude.

Mein erster Dank geht an meine Promotionsbetreuer und Doktorväter Professor Uli Lemmer und Professor Jan Korvink, die mir die Möglichkeit gaben in dieses spannende Feld der Wissenschaft teilzuhaben. Danke auch an Sebastian Valouch, dessen persönliches Engagement ich sehr zu schätzen weiß.

Das InnovationLab und seine Idee der kooperativen Zusammenarbeit wird besonders durch seine herausragenden Mitarbeiter vorgelebt. Dafür danke ich Professor Kowalski, Luat Nguyen, Michaela Sauer, Hildegard Merkle, Anne-Katherine Mang, Janusz Schinke, Yannik Kraft, Holger Doeringer, Thomas Roland, Stefan Nester, Carsten Bensch und Thomas Peissig.

Für den wissenschaftlichen Austausch und die uneingeschränkte Unterstützung danke ich aufrichtig meinen wissenschaftlichen Kollegen der Technischen Universität Braunschweig, der Technischen Universität Darmstadt und der Universität Heidelberg: Robert Lovrincic, Sebastian Beck, Eric Mankel, Christian Müller, Sebastian Hietzschold, Lars Müller, Sabina Hillebrandt, Paul Heimel, Florian Ullrich, Patrick Reiser, Marc Barf, Michael Sendner, Valentina Rohnacher, Thomasz Marszalek, Kevin Synnatschke, Dominik Daume, Robert Tone, Thorsten Bitsch, Felix Braig, Tobias Hartwig, Michel Kettner, Sebastian Rath und Thomas Trapp.

Mehr Freunde als Kollegen und dafür verantwortlich, dass ich einer der glücklichsten Zeitspannen meines Lebens hatte. Ich danke Arno John, Milan Alt und Martin Held für die Lehrstunden im Bereich OFET, Tobias Becker für die Kurpfalzsessions, Sebastian Stolz für die Nachhilfe im Bereich OLEDs, Ralph Eckstein für das Schmettern der Arien im Reinraum und seine Ehrlichkeit, Stefan Schliske für seine kleinbrüderliche Offenheit, Marta Ruscello für ihr italienisches Temperament, Noah Strobel für seine jugendliche Gelassenheit, Mervin Seiberlich als moralisches Vorbild, Florian Matthies für seine bleierne Beharrlichkeit, Nils Jürgensen für seine gute Laune, Johannes Zimmermann für seinen Rockstar, Manuel Pietsch für seinen metallischen Beistand, Lisa Merklein für das Teilen der Reinraumzeiten, Sebastian Raupp der fluchende Bruder im Geiste, Kai Giringer für seinen unermüdlichen Einsatz, Martin Dietl für seine gesunde Einstellung und Philipp Brenner, Alexander Colsmann, Carsten Eschenbaum und Serpil Tekoglu für ihre Unterstützung.

Für die Ratschläge, die Betreuung, die Hilfe, das Verständnis, die Professionalität, den Respekt, die Anleitung, als Vorbild und als guter Freund danke ich Dr. Gerardo Hernandez-Sosa für seine uneingeschränkte Unterstützung und seinen Beistand in wissenschaftlichen und persönlichen Belangen.

Zudem danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern Margit und Helmut, meinem Bruder Patrick, sowie meiner neuen Familie Hedi, Eckhard, Matthias und Sarah für die tolle Unterstützung in allen Belangen und Bereichen, sowie die stetige Motivation dran zu bleiben und immer neue Kraft schöpfen zu können.

Worte zu finden für etwas, dass man nicht in Worte fassen kann ist besonders schwer... Die Promotion war anstrengend und intensiv, du hast mir jedoch immer den Rücken frei gehalten. Du hast mich immer selbstlos unterstützt. Du hast mir immer zugehört und mich wieder aufgebaut, wenn nötig neu motiviert. Der Erfolg dieser Arbeit ist nur durch dich möglich geworden. Dafür danke ich dir Theresa! Und ich danke Elisa für die Motivation diese Arbeit zu beenden und für die nötige Zerstreuung.

**Erklärung**

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Dissertation bis auf die dort angegebene Hilfe selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer und eigenen Veröffentlichungen unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Karlsruhe, 15.Juli 2019